

明治大学大学院理工学研究科

2015 年度

博士学位請求論文

都市ごみ焼却飛灰中の放射性核種

Radioactive nuclides in incinerator fly ashes of municipal solid wastes

学位請求者 応用化学専攻

岩鼻 雄基

# Radioactive nuclides in incinerator fly ashes of municipal solid wastes

Yuuki Iwahana

Department of Applied Chemistry, Meiji University, Kawasaki 214-8571, Japan

## Abstract

Radioactive nuclides in incinerator fly ash of municipal solid waste before and after the Fukushima daiichi nuclear power plant accident were determined using  $\gamma$ -ray spectrometry. Potassium-40,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , and  $^{228}\text{Th}$  were determined in the ashes before the accident and  $^{134}\text{Cs}$  was also determined along with these nuclides in the ashes after the accident. Activity concentrations of natural occurring radioactive nuclides ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ) in the fly ashes were constant, while the concentrations of radioactive cesium ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) increased due to the accident; the reason why  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  activity concentration ratio was equal to 1, corresponding to  $^{137}\text{Cs}$  existing in environment before the accident. However, concentration level of radioactive cesium is not a problem for disposal or recycling at all.

Notification No. 13 elution test and an adsorption experiment with its solution and andosol were applied to predict elution and adsorption behavior in a disposal site. Forty percent of  $^{137}\text{Cs}$  in incinerator fly ash eluted by the elution test, and adsorption ratio of  $\text{Cs}^+$  onto the andosol showed 90% as primary concentration was equal to or more than  $5000\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ . In addition, desorption results used to 5 types of solvent showed that desorption ratio of adsorbed  $\text{Cs}^+$  from the soil was 3.6% at a maximum. Hence, it is anticipated that using a soil which is similar in composition to the andosol suppresses leaching out radioactive Cs from reclaimed land.

A sequential extraction was carried out for the nuclides in the fly ash, since the characterization data is useful for a management of incinerator fly ash. Alkaline metal nuclides ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) in the fly ash have high water-solubility due to basicity (Ca/Si ratio) of municipal solid wastes and/or operation condition of incinerator plant in Japan. Hence a treatment of leachate would be necessary for management of the nuclides in incinerator fly ash. In contrast,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Th}$  were enriched in the residual material of fly ash, corresponding to the fact that these nuclides are generally incorporated in the  $\text{SiO}_2$ , which is one of major soil minerals. The distribution of  $^{210}\text{Pb}$  is different from that of stable Pb, although  $^{210}\text{Pb}$  and stable Pb are isotopes of each other. The differences in the chemical states of  $^{210}\text{Pb}$  and stable Pb might result from their distinct origins;  $^{210}\text{Pb}$  originates from the decay of  $^{222}\text{Rn}$  and is associated with aerosols, whereas stable Pb is mainly derived from relatively inert chemical forms.

**Keywords:** Fly ash, Radioactive nuclides, Radioactive Cs, Monitoring, Cs adsorption, Sequential Extraction

\*All inquire should be addressed to:

Professor T. Nakamura, Department of Applied Chemistry, Meiji University, Kawasaki 214-8571, Japan

## 目次

第 1 章 緒 言	1
1-1 都市ごみ焼却灰	1
1-2 ガンマ線スペクトロメトリー	2
第 2 章 都市ごみ焼却灰中放射性核種とそのモニタリング	4
2-1 放射性核種のモニタリング	4
2-2 都市ごみ焼却飛灰中の放射性核種の定量	5
2-2-1 装 置	5
2-2-2 都市ごみ焼却灰	5
2-2-3 線源作製	6
2-3 結果と考察	6
2-4 まとめ	17
第 3 章 環境庁告示第 13 号試験を用いた都市ごみ焼却飛灰中放射性 Cs の溶出性と溶出液中 Cs の黒ボク土への吸着	18
3-1 都市ごみ焼却灰の溶出試験	18
3-2 実 験	19
3-2-1 原子吸光光度分析	19
3-2-2 改定 13 号試験	19
3-2-3 黒ボク土	20
3-2-4 模擬溶出液を用いた黒ボク土の吸着	20
3-2-5 吸着した Cs <sup>+</sup> の黒ボク土からの脱着	20
3-3 結果と考察	21
3-3-1 都市ごみ焼却飛灰中の <sup>137</sup> Cs の溶出率	21
3-3-2 溶出液中安定 Cs <sup>+</sup> の吸着と脱着	21
3-4 まとめ	28
第 4 章 都市ごみ焼却飛灰中放射性核種の化学形態別分析	29
4-1 化学形態別分析	29
4-2 実 験	30
4-2-1 Tessier 法	30
4-2-2 線源作製	31
4-2-3 蛍光 X 線分析	32

4-2-4 粉末 X 線回折分析 . . . . .	32
4-3 結果と考察 . . . . .	33
4-4 まとめ . . . . .	45
第 5 章 結 言 . . . . .	46
謝 辞 . . . . .	47
引用文献 . . . . .	48
本学位請求論文に関連する学術論文・学会発表一覧 . . . . .	52
付 録	

# 第 1 章 緒 言

## 1-1 都市ごみ焼却灰

都市ごみ焼却灰は都市ごみを焼却処理する際に発生し、近年の都市ごみの増加に伴い、都市ごみ焼却灰の発生量も増加している。都市ごみ焼却灰は焼却残渣である焼却主灰と、集塵装置で捕集される焼却飛灰に分類される。特に焼却飛灰は、焼却時に発生する酸性ガス（主に  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ）と中和剤との反応生成物や未反応消石灰を含む場合もある。このような過程を経て発生した都市ごみ焼却灰は、 $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$  といった重金属類やダイオキシン類を高濃度に含有する<sup>1)</sup> ため、人体の健康被害や環境への負荷が大きい。また、これらの有害物質は、焼却灰を埋め立てた後に雨水や地下水、土壌内で発生した有機酸との接触によって溶出するおそれがある。したがって、有害物質の含有量のみならず溶出濃度も厳しく制限され、有害物質の拡散を防止する為に廃棄物処理法にのっとりて熔融やキレート固化、セメント固化といった中間処理を経た後に最終処分場へ埋め立てられる<sup>2)</sup>。近年では、最終処分場の埋立て残余年数が逼迫しており、かつ新しい最終処分場用地の確保が困難な状況にあることから都市ごみ焼却灰が資源として再利用されることもある。都市ごみ焼却灰はセメント混和剤として優れており、ひび割れを誘発する発熱を抑制する効果がある<sup>3)</sup>。また、セメントと焼却飛灰の組成が似ているため、石灰石と共に焼成することでエコセメントを作製することができるが、この過程で重金属類を除去することが可能である<sup>4)</sup>。セメント材料への再利用は、製造時に排出される大量の二酸化炭素が問題視されているため<sup>5)</sup>、近年では焼却灰の再利用過程でほとんど二酸化炭素ガスを排出しないゼオライト<sup>6)</sup> やジオポリマー<sup>7)</sup>、リン酸カルシウムハイドロゲル<sup>8)</sup> といった材料への再利用も進められている。埋め立て処分であれ、再利用であれ、焼却灰の性状を把握するために目的に応じた分析が必要であり、蛍光 X 線分析法<sup>9)</sup>、中性子放射化分析法<sup>10)</sup>、原子吸光分析法<sup>11)</sup>、誘導結合プラズマ発光法や誘導結合プラズマ質量分光法<sup>12, 13)</sup> を用いた元素分析や、粉末 X 線回折分析法を用いた結晶相分析<sup>9, 14)</sup> が行われてきた。

また、2011 年の福島第一原子力発電所事故以降、環境中に広く拡散した放射性セシウム ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $\tau_{1/2} = 2.06 \text{ y}$ ;  $^{137}\text{Cs}$ ,  $\tau_{1/2} = 30.1 \text{ y}$ ) による汚染が問題となった。都市ごみ焼却飛灰についても  $100000 \text{ Bq kg}^{-1}$  を超える放射性セシウムが検出されたことからその対策が講じられ、2012 年 1 月 1 日施行の放射性物質汚染対処特措法では、 $8000 \text{ Bq kg}^{-1}$  を超える指定廃棄物は国が責任をもって処分するとされた。しかしながら、この法律では指定廃棄物の処理は排出された都道府県内で行い、既存の廃棄物処理施設を優先して活用することが定められている。さらに都市ごみ焼却灰を再利用する場合、原子炉等規制法に基づくクリアランス基準<sup>15)</sup> により埋立て基準値よりも厳しい  $100 \text{ Bq kg}^{-1}$  という放射能濃度基準値が定められており、廃棄、再利用いずれの場合でも放

放射性セシウムを精度良く分析することが必要とされる。放射性セシウムのうち、半減期の長い  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  はいずれもベータ線とガンマ線を放出するが、この 2 核種は同位体であるため化学的分離が不可能なため、同一試料内に混在する放射性セシウムのベータ線計測は、その原理上きわめて困難である。したがって、放射性セシウムの定量には一般的にガンマ線スペクトロメトリーが用いられる。

## 1-2 ガンマ線スペクトロメトリー

ガンマ線スペクトロメトリーは試料から放出されるガンマ線を検出器で分光して、放射性核種の定性と定量を行う方法である。ガンマ線以外にアルファ線やベータ線を放出する核種はそれぞれアルファ線スペクトロメトリー、ベータ線スペクトロメトリーでも測定が可能であるが、前者はアルファ線の透過力が弱く均一な薄膜状の試料調製が必要であり、後者は得られるスペクトルが連続スペクトルであるために多核種を同時に同定することが困難であり、単一の核種を得るために複雑な前処理が必要となる。一方、ガンマ線スペクトロメトリーは、ガンマ線の透過力が強いため、試料を任意の形状で測定することができ、また、得られるスペクトルは線スペクトルであり、放出されたガンマ線のエネルギーから多核種を同時に同定することが可能である。したがって、測定する試料の状態に依らず容器に充填するだけで分析できる場合が多い。また固体を分析する場合、非破壊である点をいかしてガンマ線測定後に他の分析機器で試料を分析することも可能である。さらに、測定対象の放射性核種がガンマ線を放出しない核種であっても、その壊変生成核種がガンマ線放出核種でかつ親核種の半減期よりも十分に短い場合、壊変生成核種の放射能が親核種の放射能と等しくなることを利用して (放射平衡)、放射能を定量することが可能である。

ガンマ線はアルファ線やベータ線と違い、粒子ではなく光子であり電荷を持たないため、これらの粒子とは異なった形式の相互作用に基づいてガンマ線スペクトルを得る。ガンマ線測定では、固体結晶内での光子エネルギーの吸収を発光に変換して検出する固体シンチレーション検出器や、半導体ダイオードに逆バイアスを印加し、そこで生じた空乏層内でガンマ線との相互作用で生成した荷電対を電気信号として検出する半導体検出器が用いられる。

固体シンチレーション検出器は  $\text{TI}$  のような活性化物質を添加した  $\text{NaI}$  や  $\text{CsI}$  の結晶あるいは粉末を用いる。これらの粉末は吸湿性を有するためにアルミ製の密封容器に封入して用いられる。この測定方法は光子の入射から発光の検出までの時間が非常に短く検出効率も高いが、エネルギー分解能が低いため、未知試料中の放射性核種を同定する場合、スペクトル同士の重なりが大きくなり同定が困難となる。一方で、半導体検出器は高純度の  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$  単結晶や  $\text{Ga-As}$  半導体が検出器に用いられるが、一般的にガンマ線に対する質量吸収計数が大きく、移動性の良い荷電対が単位エネルギー

一あたりに多く生成し、高純度でほぼ完全な単結晶が得られるなどの利点が多い Ge 半導体検出器がよく用いられる。バンドギャップが小さく漏れ電流が大きいいため、使用時に液体窒素温度 (77 K) まで冷却する必要があるが、検出効率が比較的高く、固体シンチレーション検出器に比べてエネルギー分解能が格段に高いという利点がある。

ガンマ線スペクトロメトリーで放射性核種を定量する場合、その放射能  $A$  は以下の式を用いて算出される。

$$A = C / (\gamma \cdot \epsilon) \cdots \cdots 1)$$

$C$  は測定で得られたピークの計数率 (cps),  $\gamma$  は分岐比,  $\epsilon$  は検出効率を表す。分岐比は放射性核種が放出したガンマ線の放出割合で固有値をとり、検出効率  $\epsilon$  と検出器に入射したガンマ線のエネルギー  $E\gamma$  の間には以下の関係がある。

$$\epsilon = a E\gamma^b \cdots \cdots 2)$$

$a, b$  は検出器の空乏層の大きさ、線源の幾何学的形状などによって実験的に算出される係数である。実際のガンマ線測定では、空乏層の大きさは、同一の検出器を用いて印加電圧を一定にすれば常に一定であるため、測定系の幾何学的形状を一定にして測定を行う事で放射能を定量する。さらに、測定時のサムコインシデンス効果や自己吸収効果によって放射能の補正を行う。サムコインシデンス効果は、放射性核種が検出器の時間分解能よりも短い時間内に 2 回以上壊変した場合、ガンマ線の計数率が減少または増加し、本研究では  $^{134}\text{Cs}$  が該当する。この効果は検出器-試料間の距離を空けることで、影響を無視できるほど小さくすることが可能である<sup>16)</sup>。また、自己吸収効果は試料から放出されたガンマ線が試料を通過する際に、含有する元素に吸収されガンマ線強度が減衰する現象である。入射したガンマ線のエネルギーと物質の構成原子の組成を一定とした場合、通過距離  $dx$  に存在する物質質量  $\rho dx$  ( $\rho$ : 密度) と入射ガンマ線の光子数  $I$  に比例する。入射ガンマ線が  $dx$  だけ物質中を通過した際に吸収されるガンマ線の粒子数  $-dI$  は、

$$-dI = \mu I \rho dx \cdots \cdots 3)$$

となる。 $\mu$  は質量吸収係数で、ガンマ線のエネルギーと物質の組成に依存する定数である。3) 式を吸収体の厚さについて積分すると、

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho X) \cdots \cdots 4)$$

が得られる。4) 式を試料の厚さ  $d$  について積分し、 $I, I_0$  をそれぞれみかけの放射能  $A$  と真の放射能  $A_0$  に置き換えると

$$A_0 = A \mu \rho d \{1 - \exp(-\mu \rho d)\} \cdots \cdots 5)$$

となる。なお、本論文内において、サムコインシデンス効果、および自己吸収効果の補正は無視できる程度であったため、これらの補正は行っていない。

## 第 2 章 都市ごみ焼却灰中放射性核種のモニタリング

### 2-1 放射性核種のモニタリング

都市ごみ焼却灰が重金属類やダイオキシンなどの有害物質を含有し、特定管理一般廃棄物に指定されていることはすでに第 1 章で述べたが、それらの漏出を管理するためのモニタリングは以前から行われている。有害物質が環境中に漏出または飛散して大気や水を汚染すると、人や環境に対して多大な負荷をかけ、特に汚染がひどい場合は公害を引き起こす。焼却灰の処分場の周辺地域では処分ために都市ごみ焼却灰が集中するため、大気や浸出水のモニタリングを行うことで、有害物質の漏出や飛散に対して迅速に対応することが求められる。モニタリングが求められる有害物質は、水質環境基準では水銀、カドミウム、鉛、六価クロム、ヒ素セレン、シアン、ホウ素、フッ素、硝酸性窒素が、水道水基準ではこれに加えてウランが、大気環境基準では水銀、ニッケル、ヒ素、ベリリウム、マンガン、クロムが対象物質として挙げられている<sup>17)</sup>。有害物質管理の観点から平成 11 年に制定された PRTR 制度のもと、平成 27 年 11 月現在では 462 物質が第一種指定化学物質として定められている<sup>18)</sup>。

一方、放射性核種は PRTR 対象物質に指定されていないが、公衆衛生に少なからず影響を与えるためモニタリングが行われている。年間被ばく線量は世界平均で 2.4 mSv でありそのほとんどがラドンとその壊変生成物である<sup>19)</sup>。ラドンは希ガスの一種で、 $^{232}\text{Th}$  ( $\tau_{1/2} = 1.41 \times 10^{10} \text{ y}$ ) および  $^{238}\text{U}$  ( $\tau_{1/2} = 4.47 \times 10^9 \text{ y}$ ) の壊変によりそれぞれ  $^{220}\text{Rn}$  ( $\tau_{1/2} = 55.6 \text{ s}$ ),  $^{222}\text{Rn}$  ( $\tau_{1/2} = 3.82 \text{ d}$ ) が生成する。ラドンは自身とその壊変生成物がアルファ線生成核種であり肺に取り込まれた場合のダメージが大きく、肺がんのリスクを増大させる<sup>19)</sup> ことから人体への影響を評価される場合が多い。石炭焼却灰をはじめとする TENORM (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Nuclides) は  $^{232}\text{Th}$  や  $^{238}\text{U}$  を濃縮しており場合があり、TENORM を埋設した周辺地域でラドン濃度の上昇がみられることから、直ちに影響はないものの公衆衛生への配慮が必要とされている<sup>20, 21)</sup>。建材や土壌のような物質では  $^{40}\text{K}$  ( $\tau_{1/2} = 1.28 \times 10^9 \text{ y}$ ) も併せて測定し、Ra 等価放射能濃度<sup>22)</sup> や Activity concentration index<sup>23)</sup> と呼ばれる指数で放射能濃度を評価することもある。

また、大気のモニタリングでは、大気圏内核実験や原子力発電所事故によって環境に放出された放射性セシウムのモニタリングが気象研究所によって続けられていて、1997 年の動燃施設事故による放射性セシウム濃度の上昇が検出されている<sup>24)</sup>。さらに、チェルノブイリ事故<sup>25)</sup> や福島原発力発電所事故<sup>26)</sup> の直後に放射性セシウムや放射性ヨウ素が降下したことが観測されている。放射性核種のモニタリングで得られたデータは有害物質の監視目的のみならず、物質や大気の動態解析に用いることも可能である。ラドンの壊変で生じた  $^{210}\text{Pb}$  ( $\tau_{1/2} = 22.3 \text{ y}$ ),  $^{212}\text{Pb}$  ( $\tau_{1/2} = 10.6 \text{ h}$ ),  $^{214}\text{Pb}$  ( $\tau_{1/2} = 26.8$



m),  $^{210}\text{Po}$  ( $\tau_{1/2} = 53.3 \text{ d}$ ) や  $^7\text{Be}$  ( $\tau_{1/2} = 53.3 \text{ d}$ ) は半減期の長さから大気の動態解析に用いられる<sup>27)</sup>。例えば桜島<sup>28)</sup>、三宅島<sup>29)</sup>、ピナツボ<sup>30)</sup> が噴火した際に通常得られているデータとは異なる放射能濃度や濃度比が得られたことが報告されている。

福島第一原子力発電所事故以前、都市ごみ焼却灰中の放射性核種の分析は行われていないが、都市ごみの構成成分である木材<sup>31)</sup>、紙<sup>32, 33)</sup>、生ごみ<sup>34)</sup> の放射性核種の分析例は散見されている。また、日本の土壌については日本分析センターからデータが公表されている<sup>35)</sup>。したがって、実際の都市ごみ焼却灰の放射能濃度を定量して考察を加える場合、これらのデータを用いて放射能濃度を比較することになる。前章 1-1 節で述べたように 2011 年福島第一原子力発電所事故以降、都市ごみ焼却飛灰中の放射性セシウムについては規制値が設けられており、都市ごみ焼却灰の分析に対する需要は増加することが見込まれるが、平常時と非日常事象の比較をすることができず、得られた放射能濃度に対して正しい評価を与えることが困難である。本章では、月ごとに採集した都市ごみ焼却灰中の放射性核種を定量し、その変動を調査した。なお 2011 年 3 月の事故を境としてそれ以前を「事故前」、以後を「事故後」と表記する。

## 2-2 都市ごみ焼却飛灰中の放射性核種の定量

### 2-2-1 装 置

ガンマ線測定には高純度 Ge 半導体検出器 (HPGe-1, HPGe-2) を用いた。HPGe-1 (Canberra 社) は結晶径 48.5 mm, 結晶長さ 49 mm の p 型半導体を備えた検出器で、検出器の周囲を外側から 100 mm 鉛、50 mm 無酸素銅、5 mm アクリル板で遮蔽し、印加電圧は 3900 V とした。HPGe-2 ( $\gamma$ -PGT 社) は結晶径 48.5 mm, 結晶長さ 49 mm の p 型半導体を備えた検出器で、検出器の周囲を外側から 100 mm 鉛、50 mm 無酸素銅、5 mm アクリル板で遮蔽し、印加電圧は 2000 V とした。以降の章の放射性核種の測定は、断りがない限り HPGe-1 と HPGe-2 を用いている。

### 2-2-2 都市ごみ焼却灰

都市ごみ焼却飛灰は 2006 年 4 月から 2007 年 3 月、2011 年 3 月から 10 月、2012 年 1 月から 12 月に九州北部のごみ焼却場で採集されたものを用いた。この焼却場は 2 基のストーカ式焼却炉を准連続状態で稼働しており、その処理量は 40 ton / day である。また、飛灰の捕集には 2 つのバグフィルタを用いて、まずばいじんのみをバグフィルタで捕集し (第一飛灰)、その後フィルタを通過した廃ガスに中和剤を噴霧して中和塩のみを捕集する (第二飛灰)。一般的なごみ焼却場では、焼却時に発生した廃ガスに生石灰等を噴霧して中和塩を形成させ、それをばいじんと共に捕集する。

### 2-2-3 線源作製

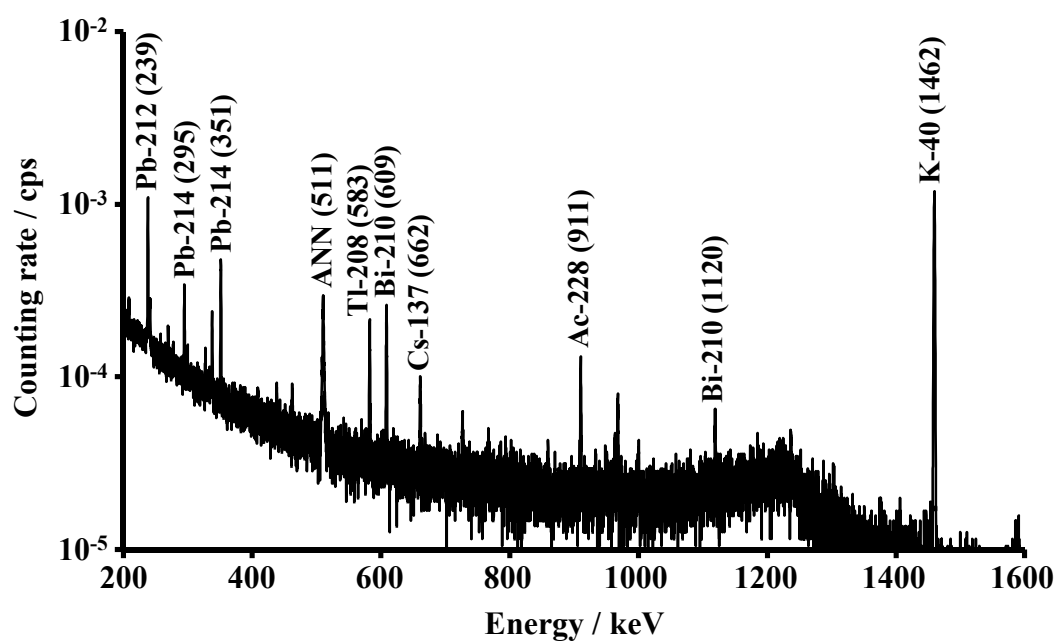
401 型  $^{152}\text{Eu}$  標準線源を測定して装置のエネルギー校正と効率曲線の作成を行った。このとき、数え落としやサム効果、装置のオーバーフローを抑制するため、検出器から 5 cm 上方に標準線源を設置した。また、IGC-10200 は日本分析化学会発行放射能分析用土壌標準物質 JSAC 0471 を測定して効率曲線のバリデーションを行った。測定時のジオメトリに一致するように、大きさの異なるブリキ製コンテナ (内径 6.9 cm, 高さ 1.7 cm; および 内径 5.3 cm, 高さ 1.1 cm) に、105°C 24 h 乾燥した KCl 試薬をそれぞれ密に充填してから 0.1 mg まで正確に秤量し、コンテナの蓋と容器の隙間をエポキシ樹脂接着剤 Araldite<sup>®</sup> で密封してから測定に供した。得られた  $^{40}\text{K}$  のガンマ線ピーク強度と KCl 充填量から 1462 keV における光子の検出効率を算出し、効率曲線を補正した。都市ごみ焼却灰を前述のブリキ製コンテナに密に充填してから、0.1 mg まで正確に秤量した。秤量後、 $^{222}\text{Rn}$ - $^{218}\text{Po}$  間の放射平衡を達成するために、コンテナの蓋と容器の隙間をエポキシ樹脂接着剤 Araldite<sup>®</sup> で密封し、3 週間以上放置してからガンマ線測定に供した。

### 2-3 結果と考察

2006 年 6 月 (事故前) および 2011 年 8 月 (事故後) に採取した都市ごみ焼却飛灰のガンマ線スペクトルを Fig. 1, 2 に示す。ガンマ線スペクトルより、 $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{232}\text{Th}$  壊変生成核種 ( $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Ac}$ ),  $^{238}\text{U}$  壊変生成核種 ( $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$ ) が両飛灰から、 $^{134}\text{Cs}$  が 2011 年 8 月の飛灰からそれぞれ検出された。2011 年 8 月に採取した焼却飛灰を充填した試料を 4 個作製し、それぞれ 1 回測定したときの  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  放射能濃度の平均値と相対標準偏差、計数誤差を Table 1 に示す。Table 1 より、いずれの放射性核種においても放射能濃度の相対標準偏差は 2.2-9.5% であり、いずれも 10% を下回りかつ計数誤差と同等かそれ以下の値であった。そのため、都市ごみ焼却飛灰中の放射性核種は均質であると判断した。次に、各放射性核種のモニタリング結果を Fig. 3(a)-(f) に示す。この変動について、放射性核種毎に考察する。

#### K-40

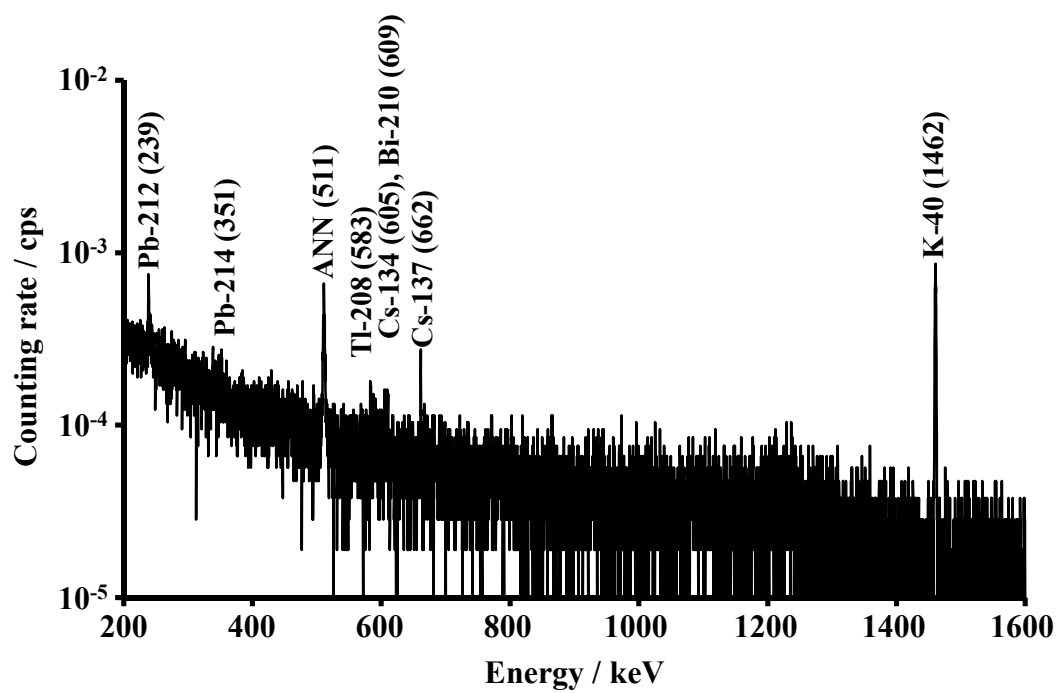
K-40 は天然放射性核種で半減期は  $1.28 \times 10^9$  年であり、安定カリウム中に 0.012% 含まれる。都市ごみ焼却飛灰はアルカリ金属類を濃縮しやすく、 $^{40}\text{K}$  も飛灰中で高濃度となりやすい。都市ごみ焼却飛灰中の  $^{40}\text{K}$  は、2006-2007 年 は約  $1300 \text{ Bq kg}^{-1}$ , 2011 年以降は約  $2100 \text{ Bq kg}^{-1}$  で推移しており、これを K 濃度に換算すると 4.2, 6.8% となる。都市ごみ焼却灰の元素濃度は、原料となる都市ごみの組成に大きく依存するため変動が大きく、同一採取日であっても朝と昼の採取で異なっていたことも報告されている<sup>36)</sup>。2011 年以降の焼却飛灰では放射能濃度は高くなっているものの、放射能



**Fig. 1** Gamma-ray spectrum of incinerator fly ash of municipal solid waste, sampled at Northern Kyushu on June, 2006.

**ANN:** Annihilation gamma-ray

**():** Emitted gamma-ray energy



**Fig. 2** Gamma-ray spectrum of incinerator fly ash of municipal solid waste, sampled at Northern Kyushu on Augst, 2011.

ANN: Annihilation gamma-ray

() : Emitted gamma-ray energy

**Table 1 Activity concentrations and their dispersion,  
and counting uncertainty of  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$ .**

<b>Nuclides</b>	<b><math>^{40}\text{K}</math></b>	<b><math>^{134}\text{Cs}</math></b>	<b><math>^{137}\text{Cs}</math></b>
<b>Average / Bq kg<sup>-1</sup></b>	<b>2470</b>	<b>7.27</b>	<b>16.6</b>
<b>R. s. d.* / %</b>	<b>2.5</b>	<b>8.6</b>	<b>9.3</b>
<b>Counting uncertainty / %</b>	<b>2.3</b>	<b>16</b>	<b>12</b>

\* : Relative standard deviation / % ( $n = 4$ )

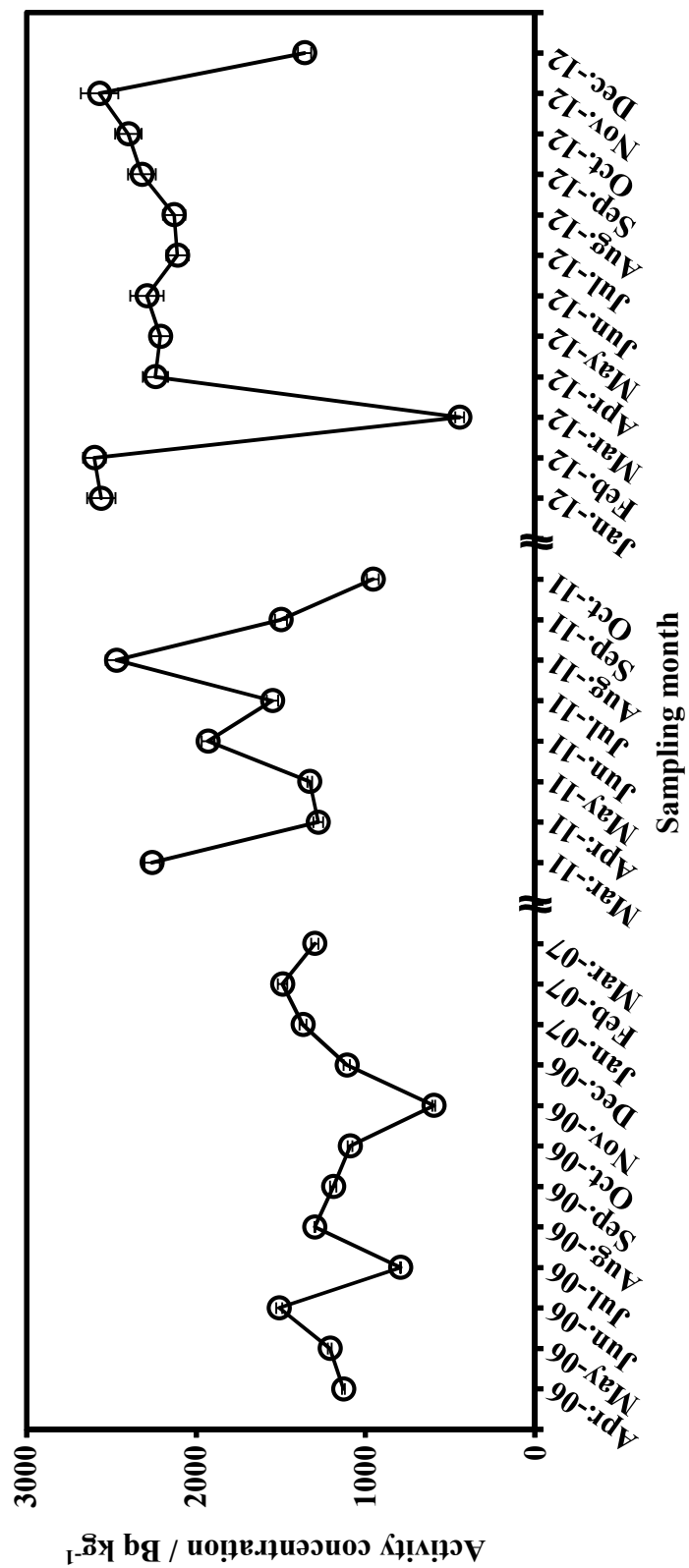


Fig. 3(a) Activity concentration variation of <sup>40</sup>K in fly ash of municipal solid wastes.  
Error bar: Counting uncertainty

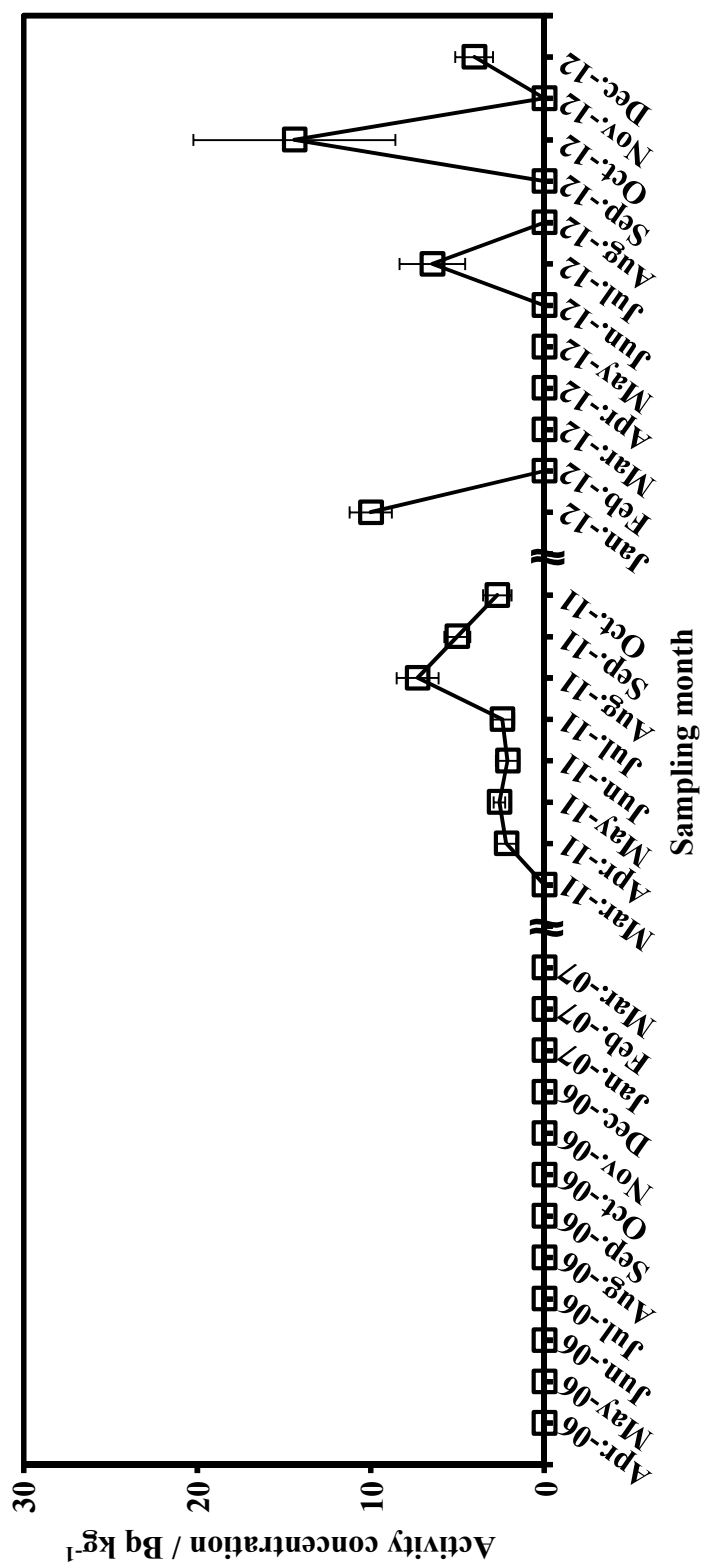


Fig. 3(b) Activity concentration variation of  $^{134}\text{Cs}$  in fly ash of municipal solid wastes.  
Error bar: Counting uncertainty

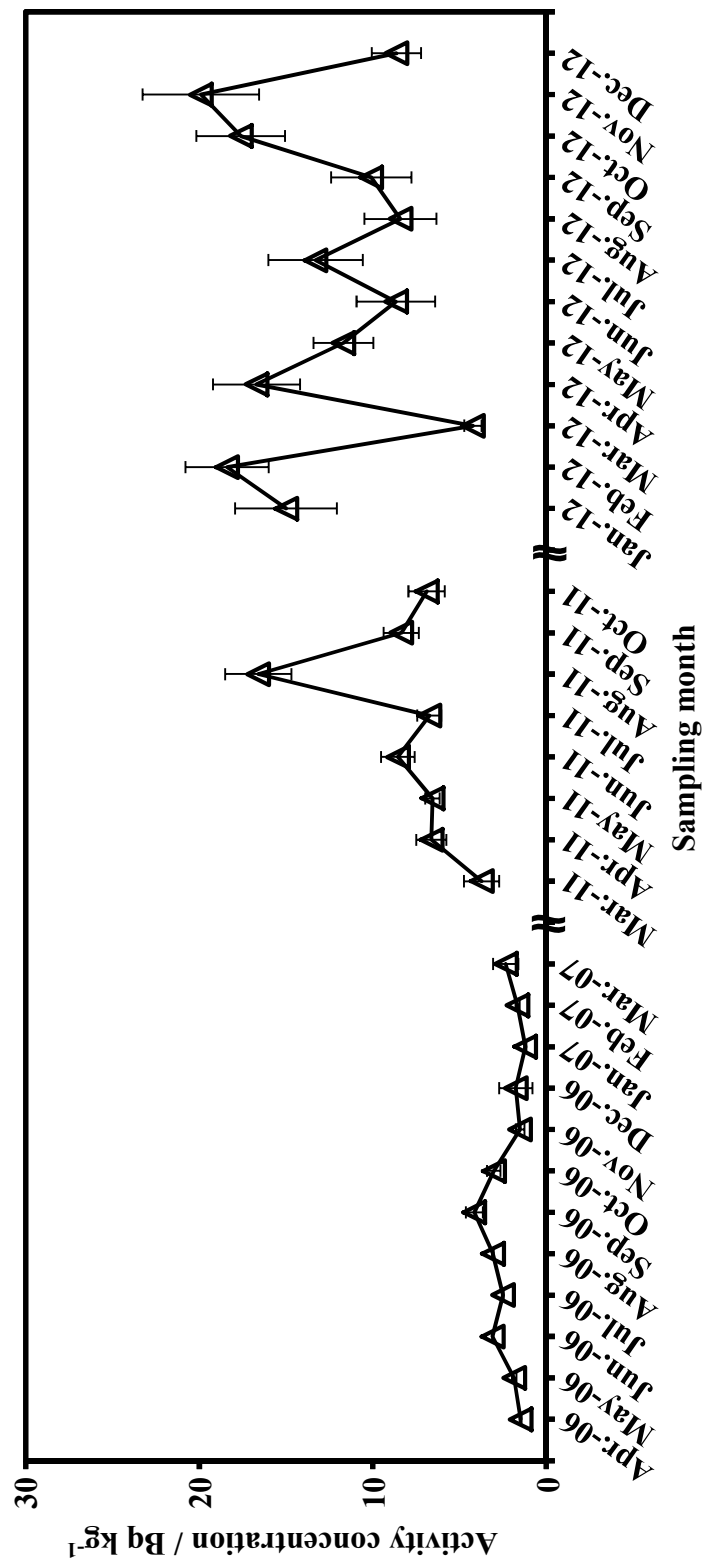


Fig. 3(c) Activity concentration variation of  $^{137}\text{Cs}$  in fly ash of municipal solid wastes.  
Error bar: Counting uncertainty



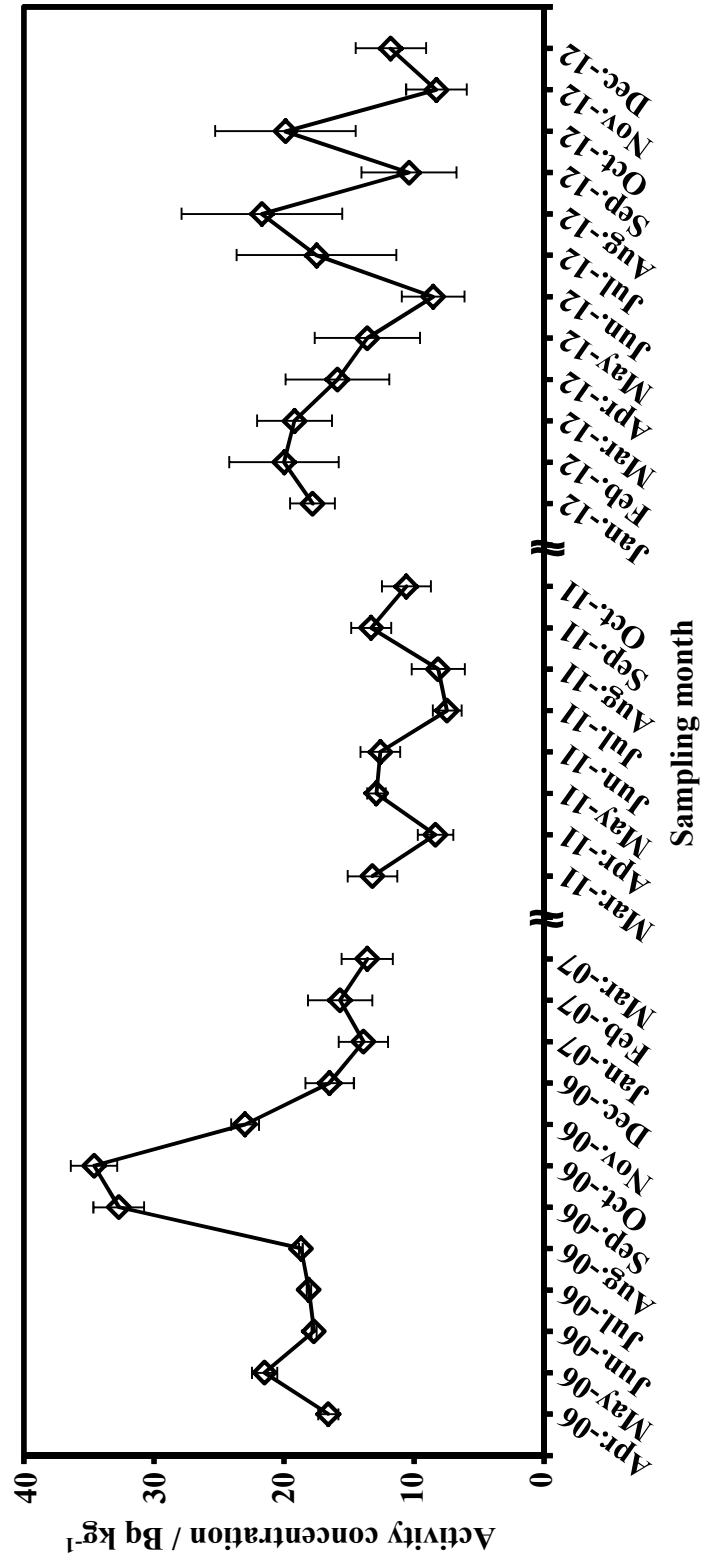


Fig. 3(d) Activity concentration variation of <sup>226</sup>Ra in fly ash of municipal solid wastes.  
Error bar: Counting uncertainty

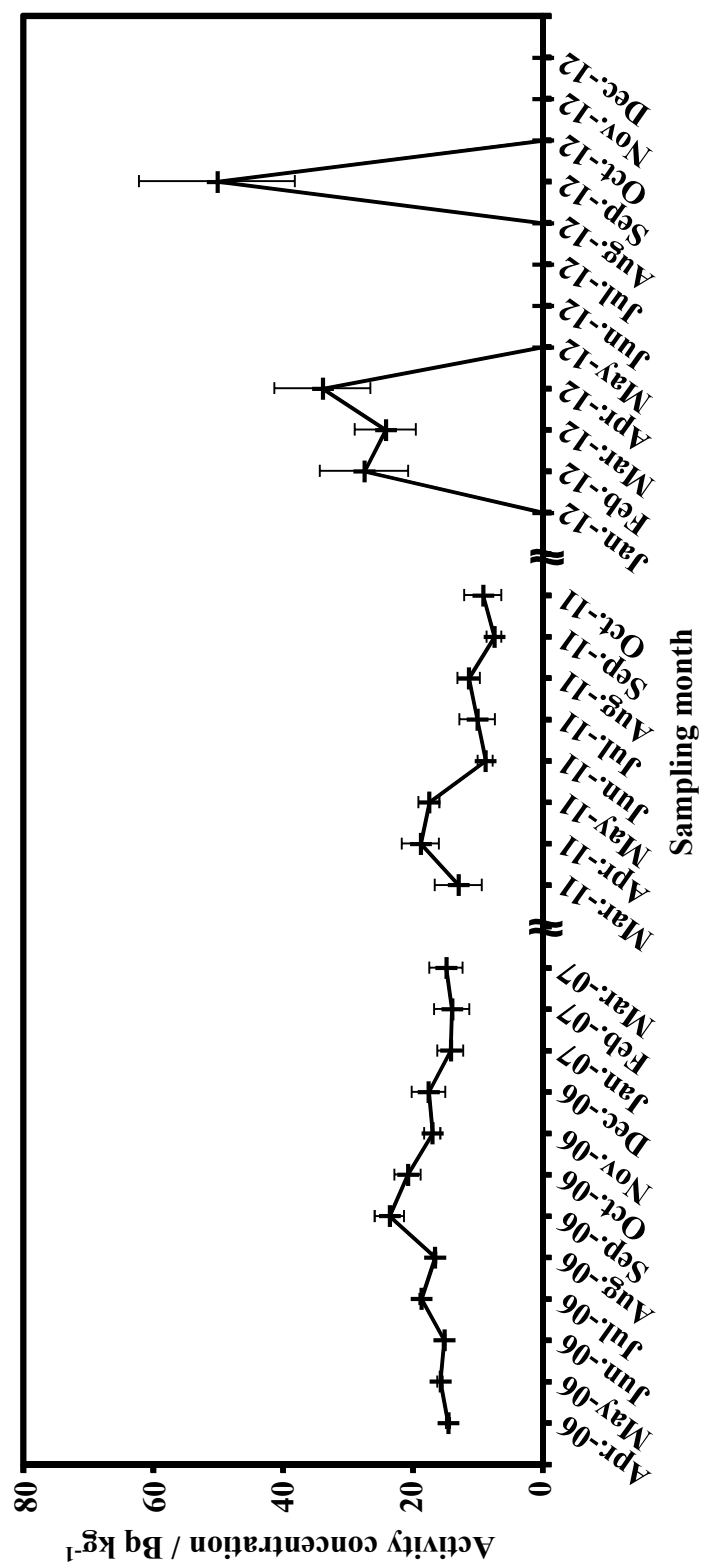


Fig. 3(e) Activity concentration variation of  $^{228}\text{Ra}$  in fly ash of municipal solid wastes.  
Error bar: Counting uncertainty

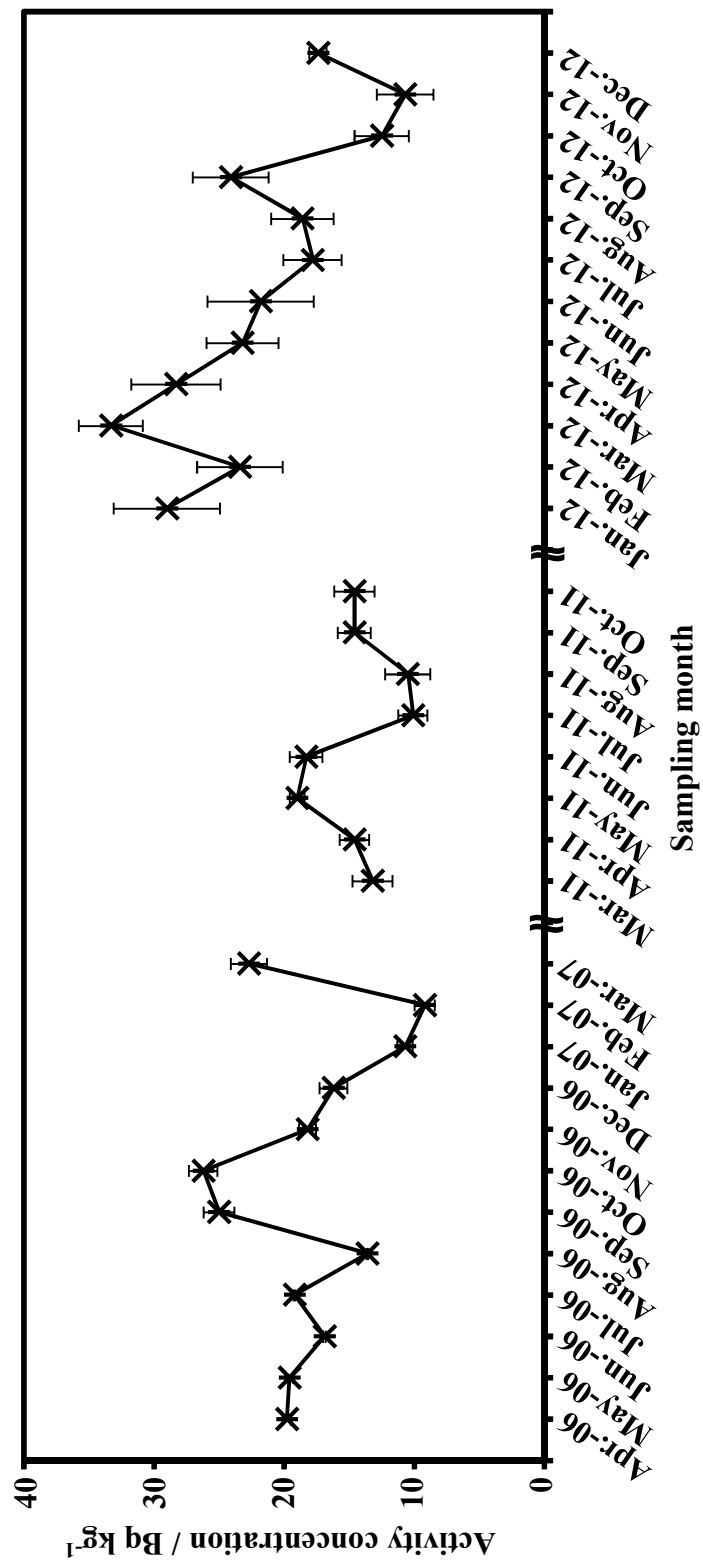


Fig. 3(f) Activity concentration variation of <sup>228</sup>Th in fly ash of municipal solid wastes.  
Error bar: Counting uncertainty

濃度の変動も大きいことから、放射能濃度の変動は都市ごみの不均質性によるものであると結論付けられる。

#### *Cs-134, Cs-137*

放射性セシウム ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) は元来自然界には存在しない人工放射性核種であり、大気圏内核実験や原発事故といった核爆発の際に環境中に放出される。 $\text{Cs-134}$  は半減期が 2.0 年であるため、福島第一原子力発電所事故以前に放出された  $^{134}\text{Cs}$  は壊変により消失していて、環境中には存在しない。放射性セシウムは  $^{40}\text{K}$  と同様に都市ごみ焼却飛灰に濃縮されやすく、Hedvall と Erlandsson はわらを  $650^{\circ}\text{C}$  で焼却した際、飛灰中  $^{137}\text{Cs}$  の放射能濃度は焼却前の 12 倍であったことを報告している<sup>37)</sup>。

都市ごみ焼却飛灰では、 $^{134}\text{Cs}$  は 2011 年 3 月までは検出されず、同年 4 月以降から検出され始めた。また、 $^{134}\text{Cs}$  が検出され始めた 2011 年 4 月以降の  $^{137}\text{Cs}$  の放射能濃度は、2011 年 3 月以前と比較して高濃度となっており、福島第一原子力発電所事故の影響が見て取れる。2012 年では半減期の長さから  $^{134}\text{Cs}$  の放射能濃度は減少傾向であるが、依然として  $^{137}\text{Cs}$  のそれは事故直後と同水準である。福島第一原子力発電所事故で放出された放射性セシウムの放射能比 ( $^{134}\text{Cs} / ^{137}\text{Cs}$  比) は 約 1 であることが多数報告されており<sup>38-41)</sup>、またこの値の多くは大規模な水素爆発の起こった 2011 年 3 月 15 日時の放射性セシウムの放射能比に補正を行って<sup>38)</sup> 算出している (減衰補正)。減衰補正を行ってから算出した 2011 年 4 月から 2012 年 12 月の  $^{134}\text{Cs} / ^{137}\text{Cs}$  比 は 1 を下回っており、これは事故前から存在する  $^{137}\text{Cs}$  の影響である。これを補正するために 2006-2007 年に観測された  $^{137}\text{Cs}$  放射能濃度を差し引いて、再度  $^{134}\text{Cs} / ^{137}\text{Cs}$  比を算出すると、 $0.96 \pm 0.15$  となり、誤差範囲で  $^{134}\text{Cs} / ^{137}\text{Cs}$  比は 1 となったことから、福島第一原子力発電所事故の影響は依然として残ったままであった。しかしながら、本研究で用いた都市ごみ焼却飛灰は、いずれも放射性物質汚染対処特措法の定める基準値  $8000 \text{ Bq kg}^{-1}$  を大幅に下回るので、通常の焼却飛灰の処理を行った後に埋立て処分される。さらに再利用の際の放射性セシウム濃度基準値である  $100 \text{ Bq kg}^{-1}$  も下回るため、エコセメントやゼオライトへ転用してリサイクルする際に放射性セシウムが妨げになることはない。

#### *Ra-226, Ra-228, Th-228*

天然放射性核種であり、地殻中に多く存在する  $^{232}\text{Th}$  ( $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ),  $^{238}\text{U}$  ( $^{226}\text{Ra}$ ) の壊変生成核種である。この 3 核種はいずれも長い半減期を持ち、最も短い  $^{228}\text{Th}$  でも 1.91 年である。これらの壊変生成核種は肺がんのリスクを増加させるラドン同位体を発生させる。都市ごみ焼却飛灰中のこれらの放射能濃度は  $20\text{-}30 \text{ Bq kg}^{-1}$  であり、放射能濃度の変動も比較的小さかった。この放射能濃度は日本の土壌の放射能濃度と同

程度であり<sup>35)</sup>、焼却灰を埋め立てたことによってラドン濃度を高め、線量率を上昇させる懸念は小さいといえる。

以上をまとめると、天然放射性核種では放射能濃度の変動が一年を通して小さいが、放射性セシウムでは原発事故等の影響を受けやすく、特に今回用いた焼却飛灰中の<sup>137</sup>Csでは過去の核爆発によって生じた<sup>137</sup>Csの影響が未だに残っている。

## 2-4 まとめ

本研究で用いた都市ごみ焼却飛灰は<sup>40</sup>K, <sup>134</sup>Cs, <sup>137</sup>Cs, <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra, <sup>228</sup>Thを含んでいた。また、焼却飛灰中の<sup>40</sup>K, <sup>134</sup>Cs, <sup>137</sup>Csの放射能濃度のばらつきは10%以内で計数誤差よりも低く、均質であることが示された。天然放射性核種(<sup>40</sup>K, <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra, <sup>228</sup>Th)の放射能濃度の変動は、事故前後で変わらなかった。一方で放射性セシウムの放射能濃度は2011年4月以降上昇しており、福島第一原子力発電所事故の影響を受けたと考えられる。2012年以降<sup>134</sup>Csの放射能濃度は減少に転じているが、事故以前の<sup>137</sup>Csの放射能濃度と放射性セシウムの減衰を補正してから事故以降の<sup>134</sup>Cs / <sup>137</sup>Cs比を算出すると、その比は $0.96 \pm 0.15$ となり誤差範囲で1となったことから、<sup>134</sup>Csの半減期による減少によるものであると結論付けられる。しかし、本章で用いた都市ごみ焼却飛灰中の放射性セシウムは、埋立て基準濃度や再利用時の基準値である8000 Bq kg<sup>-1</sup> および 100 Bq kg<sup>-1</sup> を大幅に下回っており、廃棄や再利用に支障はない。

## 第 3 章 環境庁告示第 13 号試験を用いた都市ごみ焼却飛灰中放射性 Cs の溶出性と溶出液中 Cs の黒ボク土への吸着

### 3-1 都市ごみ焼却灰の溶出試験

第 2 章では都市ごみ焼却灰中の放射性セシウムが埋立て、再利用のいずれの放射能濃度基準値を下回っていることが示され、この都市ごみ焼却灰は一般廃棄物と同様の処理が施されてから最終処分場に埋め立てられる。都市ごみ焼却灰を埋め立てる場合、塩基性化合物や重金属類が溶出して埋立て地周辺の土壌や水を汚染することが懸念されている。溶出試験は埋め立てられた後の焼却灰の環境影響を把握し、適切な処理が行われているか否かを判定する手法として有用で<sup>42)</sup>、その手法は各国がそれぞれ定めている<sup>42, 43)</sup>。

日本では廃棄物に起因する公共用水域への有害物質の汚染を未然に管理し、最終処分場へ搬入する廃棄物からの有害物質の溶出量の規制を目的として、1973 年に環境庁告示第 13 号試験 (以降 13 号試験と表記) が定められた。この方法は、産業廃棄物を最終処分する際に、陸上・海上埋立ておよび海上投入処分における廃棄物からの水溶性有害物質濃度に対して基準値等を設定した検定方法である。13 号試験で都市ごみ焼却灰中の重金属類の溶出を行う場合、焼却灰を有姿のまま採取し、溶媒に塩酸と水酸化ナトリウムで pH 6.0 または 8.0 にした脱イオン水を用い、固液比 10、室温で 6 h 振とうし、ろ過で溶出液と溶出残渣に分離してから分析を行うことと記載されていた。しかし、溶媒の pH 調整がほとんど溶出に影響しないこと<sup>44)</sup>や水平振とうと鉛直振とうで溶出量が異なること<sup>44)</sup>、ろ過時のろ材によってはろ紙への吸着が起ること<sup>44, 45)</sup>が指摘されており、異なる試験機関間での結果の比較が困難な場合があった。さらに新たに 1,4-ジオキサンが特定産業廃棄物に加えられたが、対応する溶出試験方法が確立されていなかった。そこで溶出溶媒を純水、振とう方法を水平振とうとし、ろ過前の遠心分離の実施を定めた溶出試験法 (以降 改定 13 号試験と表記する) が 2013 年 6 月 1 日より施行された。このような溶出実験の結果から都市ごみ焼却灰中の重金属類が水溶性を示す場合があり、溶出液と共に重金属類が拡散する危険性を指摘されるが<sup>46)</sup>、実際の焼却灰埋立地浸出水中の重金属濃度は比較的 low、その理由として不溶性化合物の析出や覆土層への吸着があげられている<sup>46, 47)</sup>。

一方で都市ごみ焼却灰からの放射性核種の溶出に関する研究は、都市ごみ焼却灰中の放射性核種の定量と共に行われていなかった。したがって、都市ごみ焼却灰浸出水中の放射性核種の挙動に関しては、水溶液中の放射性核種の挙動などから類推する必要がある。放射性セシウムはアルカリ金属であることから、水溶性が高く都市ごみ焼却灰浸出水に移行しやすいことが予想されるため、覆土層へ放射性セシウムを吸着させることで埋立て地外への放射性セシウムの漏出を遅らせることができる。特に雲母

系鉱物の風化で形成される Frayed Edge Sites (FES) と呼ばれる部分は選択的にセシウムを吸着することが知られている<sup>48, 49)</sup> ほか、粘土含有量・全有機炭素量・土壌 pH によってもセシウムの吸着量は異なる<sup>50)</sup>。しかしながら、都市ごみ焼却灰浸出水は高濃度の水溶性塩類を含有し、塩基性である場合が多く、このような条件下で  $\text{Cs}^+$  や放射性 Cs の吸着を行った例はなく、共存元素や濃度の違いから同様の挙動をとるとは限らないため、実際の吸着実験で用いる溶液を都市ごみ焼却灰浸出液の組成に近づけて行うことでより正確に挙動を知ることができる。

この章では、都市ごみ焼却飛灰に対して改定 13 号試験を実施し、放射性 Cs の溶出率を算出した。その後、セシウムを添加した改定 13 号試験相当溶液と黒ボク土を用いたセシウムの吸着実験、およびセシウムを吸着させた黒ボク土と純水、改定 13 号試験相当溶液、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液、雨水を用いた脱着実験の結果から、黒ボク土を中間覆土として用いた場合に、黒ボク土がセシウムを保持するかどうかを調査した。なお、セシウムの吸着および脱着実験では放射性 Cs を用いることができないため、安定  $\text{Cs}^+$  を用いて実験を行った。

## 3-2 実験

### 3-2-1 原子吸光光度分析

原子吸光光度分析装置は Analytik Jena AAS ZEEnit 600S に固体用オートサンプラー Analitik Jena SSA 61Z を組み合わせたものを用いた。光源は浜松ホトニクス製 Cs 中空陰極ランプを、キャリア不活性ガスには Ar を用いた。乾燥温度  $90\text{--}110^\circ\text{C}$ , 70 s、灰化温度  $700^\circ\text{C}$ , 20 s、原子化温度  $1900^\circ\text{C}$ , 4 s で原子化し、積分吸光度を測定した。CsCl を溶解して  $1000\text{ mg L}^{-1}$  溶液を調製し、この溶液を 10, 20, 50, 100, 200, 500  $\text{mg L}^{-1}$  になるように希釈して検量線作成用溶液にした。この溶液は 0.13 M 硝酸酸性にしてある。また、マトリクスマッチングと検量線の直線性の向上<sup>51)</sup>をはかるため、測定時に検量線作成用溶液 10  $\mu\text{L}$  に対してモディファイア 10  $\mu\text{L}$  を添加した。マトリクスモディファイアは KCl 1.00 g と NaOH 0.60 g を純水 100 mL に溶解して調製した。

### 3-2-2 改定 13 号試験

改定 13 号試験では溶出後の液量を 500 mL 以上と定めているが、ろ過やそれ以降の手順が煩雑になるため、本実験では溶出液量を 150 mL とした。250 mL 三角フラスコ中の超純水 150 mL に、都市ごみ焼却飛灰 15.0 g を 10 mg まで秤量してから加え、恒温振とう槽で  $25^\circ\text{C}$ , 6 h 水平振とうで溶出操作を行った。振とう幅 5.0 cm, 振とう速度 200 回 / min である。3000 rpm で遠心分離後、孔径 0.5  $\mu\text{m}$  の親水性 PTFE メンブランフィルター (Advantec 社) で濾過し、溶出液に濃硝酸 5.0 mL を加えてか

らテフロン皿上で蒸発乾固した。乾固物と遠心分離後の残渣はそれぞれオーブンで 100°C で 24 h 乾燥してから質量を測定した。質量測定後、乾燥した試料をアルミナ製乳棒と乳鉢で 10 分間粉碎し、粉碎した試料 1.1 g を ABS 製リング (内径 17 mm, 高さ 7 mm) に充填してから、タングステンカーバイド製金属ダイス 2 枚ではさみ、油圧式加圧成形器 (P-18, Riken Keiki) を用いて  $200 \text{ kgf cm}^{-1}$  の圧力で 60 s 加圧して粉末ペレットを作製し、ペレットの質量を 0.1 mg まで正確に秤量してからチャック付ポリ袋に入れてガンマ線測定に供した。

### 3-2-3 黒ボク土

黒ボク土は火山灰を母材とし、有機腐植物質に富む風化土壌である。日本では広範囲に分布し、主に耕作地に用いられ、一般的な粘土と比較して透水性が高い<sup>52)</sup>。また、富士火山灰の風化土壌である関東ローム層土壌は浄化能力が高いことが報告されている<sup>53)</sup>。この実験で用いた黒ボク土は 2013 年 4 月に神奈川県川崎市明治大学生田校舎内で土壌の表層 5 cm の部分を採取したものから水ひ法で精製した。まず、1 日風乾させた黒ボク土約 300 g を 3 L ビーカーに入れ、脱イオン水 1.5 L を注ぎ 1 日静置した。この液体をガラス棒で混合してから 30 分間放置し、上澄み液をデカンテーションで除去した。残った土を 1 日風乾してから、目開き 250  $\mu\text{m}$  のステンレス製ふるいを通したものを黒ボク土として吸着実験に用いた。水ひ後の黒ボク土は石英と斜長石を含む火山灰風化黒ボク土と呼ばれるものである。また、変水位法で測定したこの黒ボク土の透水係数  $k_{15}$  は 15.0°C で  $1.97 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$  であった。

### 3-2-4 模擬溶出液を用いた黒ボク土の吸着

CsCl 0.317 g を 0.1 mg まで正確に秤量してから 純水 150 mL で溶解し、濃硝酸 2.5 mL を加えてから 250 mL に定容希釈して  $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cs}^{+}$  溶液を調製した。検量線作成用溶液は  $\text{Cs}^{+}$  濃度が 20, 50, 100, 200, 500  $\text{mg L}^{-1}$  となるように  $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cs}^{+}$  溶液希釈し、 $\text{HNO}_3$  濃度が  $0.13 \text{ mol L}^{-1}$  となるように濃硝酸を添加して調製した。

30 mL プラスチックボトルに黒ボク土 0.2 g を 0.1 mg まで正確に秤量し、模擬焼却飛灰溶出液 20.0 mL を加え、 $\text{Cs}^{+}$  濃度が 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50  $\text{mg L}^{-1}$  となるように  $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cs}^{+}$  溶液 を添加した。混合物を室温で 5.5 h マグネチックスターラーを用いて攪拌後、遠心分離を 3000 rpm, 30 min 行ってから上澄み液を原子吸光度分析に供した。

### 3-2-5 吸着した $\text{Cs}^{+}$ の黒ボク土からの脱着

3-2-3 の手順で  $\text{Cs}^{+}$  初期濃度 1, 2  $\text{mg L}^{-1}$  で吸着させた黒ボク土をオーブンで 110°C, 24 h 乾燥させた。30 mL プラスチックボトルに乾燥後の土 0.20 g を 0.1 mg



まで正確に秤量し、純水、酢酸で pH 5.0 とした  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$  水溶液、模擬焼却灰溶出液、2014 年 6 月に採取した雨水 (pH 6.85) をそのまま、あるいはセルローズろ紙を用いてろ過した雨水を各 20.0 mL を加えた。混合物を室温で 5.5 h マグネチックスターラーを用いて攪拌後、遠心分離を 3000 rpm, 30 min 行ってから上澄み液を原子吸光光度分析に供した。

### 3-3 結果と考察

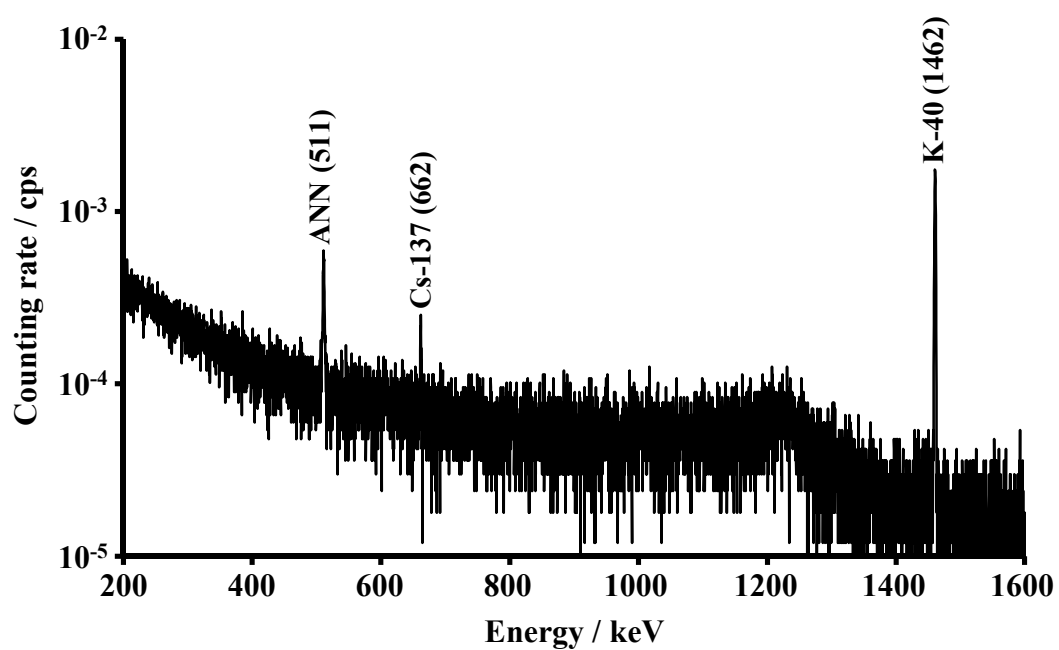
#### 3-3-1 都市ごみ焼却飛灰中の $^{137}\text{Cs}$ の溶出率

まず、都市ごみ焼却飛灰に対して改定 13 号試験を適用し、溶出する核種を同定、定量した。溶出液乾固物のガンマ線スペクトルを Fig. 4 に示す。ガンマ線スペクトルから、 $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  と消滅ガンマ線を同定した。第 2 章で定量した飛灰の放射能濃度と溶出に用いた飛灰の量、乾固物の放射能濃度と質量から  $^{40}\text{K}$  と  $^{137}\text{Cs}$  の溶出率を算出した。改定 13 号試験の  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  の溶出率を Table 2 に示す。改定 13 号試験の溶出率は  $^{40}\text{K}$ , 45.6-59.9%;  $^{137}\text{Cs}$ , 34.4-52.2% であった。両核種ともアルカリ金属であり、純水への溶解度が高い化合物を形成しやすいことから、焼却飛灰を埋め立てた場合、 $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  は比較的容易に溶出することが予測される。特に、 $^{137}\text{Cs}$  の易溶出性は焼却飛灰浸出液と共に移動する可能性を示しており、処分場における対策を施すことが重要であるといえる。

#### 3-3-2 溶出液中安定 $\text{Cs}^+$ の吸着と脱着

焼却飛灰中の  $^{137}\text{Cs}$  は溶出性が高いことが 3-3-1 項で示された。実際の埋立地では覆土層が存在するため、焼却灰浸出液は覆土層を通過してから環境へ放出される。まず、溶液中の安定  $\text{Cs}^+$  を定量するための検量線を Fig. 5 に示す。作成した検量線は  $\text{Cs}^+$  絶対量 2.0 ng まで良好な直線性が得られ、その相関係数  $r$  は 1.00 であった。また、 $\text{Cs}^+$  を添加していない水溶液を測定したときの吸光度の標準偏差 ( $n = 10$ ) の 3 倍から算出した検出下限値は 0.022 ng であった。

次に、安定  $\text{Cs}^+$  の黒ボク土への吸着等温線を Fig. 6 に示す。この等温線を Freundlich 式で近似した結果、 $q^* = 1.459 \times 10^{-3} C^{*1.977}$ 、相関係数  $r = 0.976$  であった。また、吸着等温線の結果から、安定  $\text{Cs}^+$  の初期濃度に対する黒ボク土への吸着率を算出した。安定  $\text{Cs}^+$  の初期濃度を横軸に、安定  $\text{Cs}^+$  の吸着率を縦軸にプロットしたものを Fig. 7 に示す。模擬溶出液中の安定  $\text{Cs}^+$  濃度が  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  の場合、吸着率は 48% であった。安定  $\text{Cs}^+$  の初期濃度の増加に伴って吸着率は上昇し、初期濃度が  $5.0 \text{ mg L}^{-1}$  で吸着率 90% となった。一方で純水、模擬雨水、模擬溶出液、雨水実試料 (未処理・ろ過) を脱着溶媒で黒ボク土に吸着した安定  $\text{Cs}^+$  の脱着結果を Table 3 に示す。安定  $\text{Cs}^+$  の脱着率は、初期濃度  $2.0 \text{ mg L}^{-1}$  で吸着を行い、脱着溶媒に模擬雨水を用いた試料で、



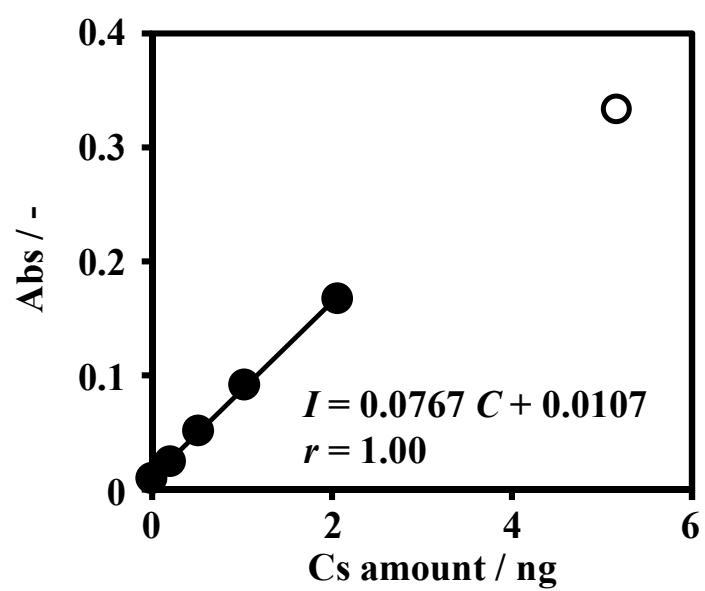
**Fig. 4** Gamma-ray spectrum of incinerator fly ash of municipal solid waste, sampled at Northern Kyushu on Augst, 2011.

ANN: Annihilation gamma-ray

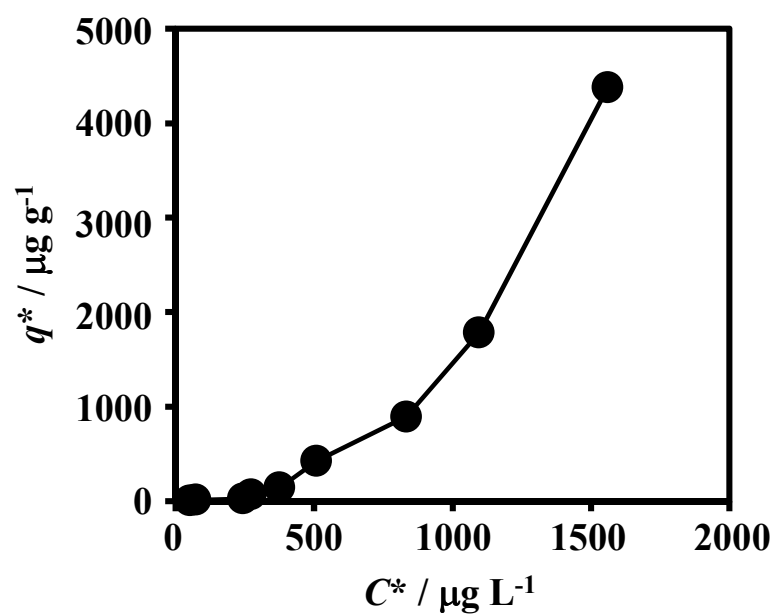
() : Emitted gamma-ray energy

**Table 2 Elution ratios of  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$   
by No. 13 test.**

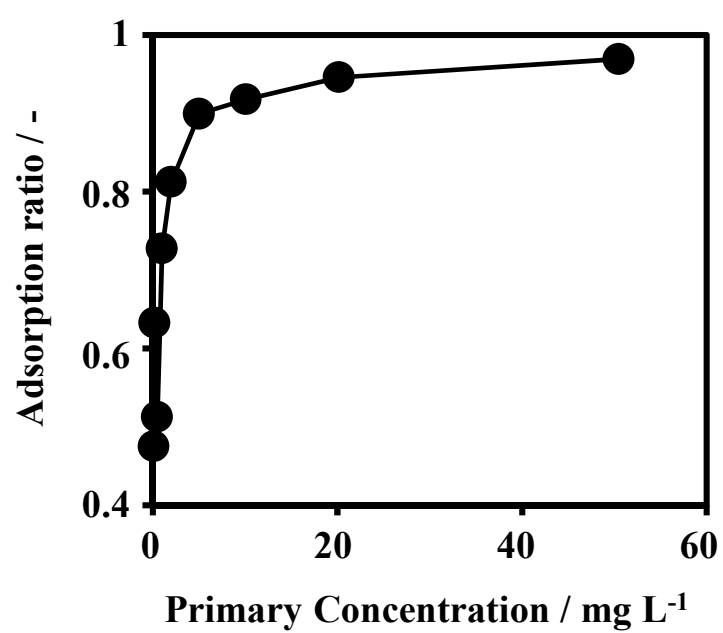
<b>Nuclides</b>	<b>Elution ratio / %</b>		
	<b>Minimum</b>	<b>Maximum</b>	<b>Average</b>
<b>K-40</b>	<b>45.6</b>	<b>59.0</b>	<b>51.1</b>
<b>Cs-137</b>	<b>34.4</b>	<b>52.0</b>	<b>39.9</b>



**Fig. 5** Calibration curve of Cs<sup>+</sup>.



**Fig. 6** The adsorption isotherm for  $\text{Cs}^+$  in a simulated eluate on andosol.



**Fig. 7 The adsorption ratio of Cs<sup>+</sup> in a simulated eluate with primary concentration of Cs<sup>+</sup> in the solvent.**

**Table 3 Desorption ratio (%) of Cs<sup>+</sup> from andosol (*n* = 1).**

<b>Desorption solvent</b>	<b>Desorption rate of Cs<sup>+</sup> / %</b>	
	<b>1.0 mg L<sup>-1</sup></b>	<b>2.0 mg L<sup>-1</sup></b>
<b>Deionized water</b>	<b>1.3</b>	<b>-</b>
<b>Acetate buffer (pH 5.0)*</b>	<b>3.4</b>	<b>3.6</b>
<b>Cs<sup>+</sup>-free simulated eluate**</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Raw rain water (pH 6.85)</b>	<b>No data</b>	<b>-</b>
<b>Filtrated rain water (pH 6.85)</b>	<b>No data</b>	<b>-</b>

-: Not desorbed

\*: 0.1 M sodium acetate-acetic acid buffer solution (pH 5.0)

\*\*: Aqueous solution of 1.00 g of KCl and 0.60 g of NaOH in 100 mL deionized water

3.6% となり、その他の試料における脱着率はこの値を下回っていた。

以上の結果から、黒ボク土は焼却飛灰から溶出した安定  $\text{Cs}^+$  を吸着し、雨水や焼却飛灰浸出水によって脱着しないことが明らかである。したがって、黒ボク土は環境省が定める管理型埋立地の隔離層 (厚さ 30 cm)<sup>54)</sup> として用いると、焼却灰から溶出した放射性セシウムは隔離層で保持され、埋立て地外へ拡散する可能性を低減させる効果が期待できる。

### 3-4 まとめ

改定 13 号試験を都市ごみ焼却飛灰に対して適用した結果、都市ごみ焼却飛灰中  $^{137}\text{Cs}$  の溶出率は 34.4-52.2% であった。埋立地の覆土に黒ボク土を用いた場合を想定し、飛灰溶出液を模した模擬溶出液に安定 Cs を添加して吸着および脱着実験を行った。吸着等温線を作成してから各初期濃度における安定 Cs の吸着率を算出した結果、初期濃度  $5.0 \text{ mg L}^{-1}$  で Cs 吸着率は 90% となった。また、脱着実験の結果から黒ボク土に吸着した安定 Cs はほとんど脱着せず、黒ボク土を中間覆土層として用いることで、焼却灰埋立地からの放射性セシウムの漏出抑制効果が期待できる。



## 第 4 章 都市ごみ焼却飛灰中放射性核種の化学形態別分析

### 4-1 化学形態別分析

第 3 章では、改定 13 号試験を行って都市ごみ焼却飛灰の水による溶出性を調査したが、より適切な管理を行う場合には水溶性かどうかのみならず、詳細な物性を調査する必要がある。化学形態や結合形態の違いは、同一元素の化合物であっても物性が大きく異なる場合も少なくないため、詳細な性状を把握するうえで重要な因子となる。例えばクロムでは価数の違いで、ヒ素では無機形態と有機形態の違いでそれぞれ人体の毒性が異なることから、含有量だけでなく化学形態の違いまで含めた分析の必要性が指摘されている。溶液中の化学形態別分析は処理の迅速性や扱いやすさの観点から、複数種類の固相薄膜ディスクを重ね合わせて用いられることが多く、前述のクロムの価数別分離には陽イオン交換ディスク、陰イオン交換ディスク、イミノ二酢酸キレート樹脂ディスクを<sup>55, 56)</sup>、ヒ素の形態別分離にはスチレンジビニルベンゼンディスク、活性炭ディスク、Zr と Ca を担持させた陽イオン交換ディスクを重ね合わせた固相<sup>57)</sup> がそれぞれ用いられている。

一方、固体中の元素の化学状態分析は、着目する元素に X 線を照射して得られたスペクトルから構造を推定する X 線吸収端微細構造 (XAFS) が用いられる。XAFS は非破壊分析であり、ディスク上に捕集したクロムの価数を決定した後に他の装置で定量分析を行うことが可能である<sup>58)</sup>。複雑なマトリクス中の微量元素を知ることが可能であるが、大型のシンクロトロン放射光施設が必要であり、実験室レベルの汎用性に欠ける。一方で、適切な抽出剤を用いて抽出残渣と抽出液に分離する操作を繰り返し行い、化学的性質が類似する物質同士に分離する逐次抽出法も用いられる。逐次抽出法は破壊分析でその原理上試料状態が変化し、また操作が若干煩雑ではあるが、汎用性が高く実験室レベルで簡便に行うことができる<sup>59)</sup>。逐次抽出法の中でも、Tessier らが河川底質中の重金属を分別定量した手法<sup>60)</sup> (以降 Tessier 法と表記) や堆積物中の重金属類を対象として the Community Bureau of Reference Program により提案された BCR 法<sup>61)</sup>、BCR 法の溶出画分をより細分化した改良 BCR 法も提案されている<sup>62)</sup>。溶融飛灰中の微量元素の分離では Tessier 法がよく用いられていて、Zn や Pb の化学形態と回収方法の対応付けをして、効果的な回収方法を化学的に明確にすることを目的とした例<sup>63)</sup> や、さらに複雑なマトリクスを持つ都市ごみ焼却灰では、Tessier 法と XAFS を組み合わせて得られた結果を化学平衡モデル計算の条件に組み込んでシミュレーションを行い、化学形態を推定することができるとした報告もある<sup>59)</sup>。

2011 年の福島第一原子力発電所事故以降、特に放射性セシウムの化学形態別分析を扱う例が多くなっている。放射性核種の化学形態別分析は福島事故以前から散見されるが、その多くは天然放射性核種についてであり Bunzl らは土壌中のウラン、トリ

ウムとその壊変生成物について<sup>64)</sup>、Al-Masri らはエアロゾル中の  $^{210}\text{Pb}$  と  $^{210}\text{Po}$  について<sup>65)</sup> それぞれ Tessier 法を用いて化学形態の推定を行っている。放射性セシウムの化学形態別分析した例は多くないが、石川らが土壤中の放射性セシウムについて、カルシウム交換画分 (イオン交換性)、ピロリン酸抽出画分 (有機物収着)、残渣 (粘土鉱物固定) に分類したことを報告している<sup>50)</sup>。一般的に、土壌や堆積物中の放射性セシウムは環境に溶出しにくく<sup>66)</sup>、森林土壌や汚泥焼却灰と同様の溶出性を持つので他地域の結果にも応用が可能であるだろうという報告がなされており<sup>67)</sup>、今後環境中での動態解析に役立てられるであろう。しかしながら、土壌や汚泥焼却灰と都市ごみ焼却飛灰ではマトリクスが大きく異なり、放射性セシウムの化学形態も土壌中とは異なると考えられる。

この章では、都市ごみ焼却飛灰の性状を正確に把握するため、Tessier 法を基にした逐次抽出を都市ごみ焼却飛灰に適用し、飛灰中の放射性核種、元素を結晶相分析の結果と併せて考察し、存在形態を調査した。得られた化学形態から、都市ごみの組成や焼却時の状態についても併せて考察した。

## 4-2 実験

### 4-2-1 Tessier 法

本研究では、都市ごみ焼却灰への応用例が多い Tessier 法の前に、固液比 10, 脱イオン水を用いて室温で 6 h 抽出を行う「水溶態」を加えた抽出方法を採用した<sup>59, 63)</sup>。各溶出ステップで溶出される物質の状態を示す。

#### i) 水溶態 (WS)

焼却飛灰を処理する際、最初に水抽出が行われることも想定されるため<sup>63)</sup>、イオン交換態とは別に分画を行った。この化学形態は高い水溶性を持つため、雨水や地下水の接触で容易に溶出する。

この形態の抽出は純水を用いた。110°C, 24 h オーブンで乾燥した都市ごみ焼却飛灰 10.0 g に対して純水 100 mL を用い、室温で 6 h マグネチックスターラーで攪拌した。攪拌終了後、No.5C セルロースろ紙を用いて吸引濾過し、抽出液量に対して 1 vol% の濃硝酸を添加した。抽出残渣は 110°C, 24 h オーブンで乾燥してから 0.1 mg まで正確に秤量してから、分析やその後の抽出に供した。抽出終了後の操作は各抽出態で共通である。

#### ii) イオン交換態 (IE)

一般的な Tessier 法はこの処理を第一段階の抽出態としている。粘土鉱物、鉄・マンガン水和酸化物、フミン酸といったイオン交換能を有する物質と結合した金属類を

抽出する。土壌中ではこのようなイオン交換能を有する物質は豊富である一方、焼却飛灰では焼却過程で分解、相転移するため、欠乏している。

IE の抽出は  $1 \text{ mol L}^{-1}$  の pH 8.0 に調整した  $\text{CH}_3\text{COONa}$  水溶液、あるいは  $\text{MgCl}_2$  水溶液を用いるが、後の抽出で pH 5.0 に調整した  $\text{CH}_3\text{COONa}$  水溶液を用いるため、 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{MgCl}_2$  水溶液を用いた。抽出溶媒 80 mL と WS 残渣 を、室温で 1 h マグネチックスターラーを用いて攪拌した。

#### iii) 炭酸塩結合態 (CB)

Tessier 法では Dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) の溶解を以て炭酸塩結合態と称している。

$\text{CH}_3\text{COOH}$  で pH 5.0 に調整した  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$  水溶液 80 mL を用い、室温で 5 h マグネチックスターラーを用いて抽出を行った。

#### iv) 遊離酸化物態 (OX)

酸化鉄や酸化マンガンは重金属類を吸着する効果が高く、容易に他の重金属類と共沈する。

OX 抽出は 25 vol%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  -  $0.04 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  水溶液 200 mL で、ホットプレート上で  $96^\circ\text{C}$ , 6 h ガラス棒で 10 min ごとに攪拌しながら抽出を行った。

#### v) 硫化物結合態 (SB)

Tessier 法の有機物結合態に相当する抽出形態である。焼却飛灰はごみ焼却時に有機物は分解しており、抽出画分として有機物結合態はふさわしいとは言えない。この画分は、有機物・硫化物態<sup>63)</sup>、酸化性抽出態<sup>59)</sup>などとさまざまであるが、ここでは硫化物結合態と呼ぶこととする。

30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  80 mL に濃硝酸 1 mL を加えて調製した抽出溶媒を OX 抽出残渣に抽出溶媒全量を加え、室温で 5 h マグネチックスターラーを用いて攪拌した。

#### vi) 残留物態 (RES)

SB まで溶出させた後に固体として残った物質は、一次鉱物や二次鉱物であると考えられている。この形態で存在する重金属類は上記の結晶構造内に取り込まれており、通常的环境中で溶出しないと考えられている。Tessier 法では  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$  混酸を用いた酸分解を行うが、本実験では、「通常環境下で溶出しない物質」として RES とした。したがって SB 残渣 と RES は同じである。

### 4-2-2 線源作製

乾燥した抽出残渣のガンマ線測定は 2-2 と同様の方法で行った。

硝酸添加した抽出液を、Araldite<sup>®</sup> を内壁に塗布したブリキ製コンテナ (内径 10.2 cm, 高さ 4.3 cm) に充填してから、<sup>222</sup>Rn-<sup>218</sup>Po 間の放射平衡を達成するために、コンテナの蓋と容器の隙間をエポキシ樹脂接着剤 Araldite<sup>®</sup> で密封し、3 週間以上放置してからガンマ線測定に供した。

Pb-210 の定量は、平面型高純度 Ge 半導体検出器を備えた低エネルギー光子測定用ガンマ線スペクトロメータ LEPS (Princeton Gamma-Tech 社) を用いた。LEPS は結晶径 19.5 mm, 結晶長さ 10 mm の平面型高純度 Ge 半導体を備えた検出器で、検出器の周囲を外側から 5 mm 厚鉄板、50 mm 厚鉛板、10 mm 厚無酸素銅板、5 mm 厚アクリル板、3 mm 厚-127 mm 径無酸素銅筒で遮蔽し、印加電圧は 1300 V とした。

Pb-210 は <sup>238</sup>U 壊変生成核種の一つであり、半減期は 22.3 年である。ガンマ線放出核種であるためガンマ線スペクトロメトリで定量が可能である。しかし、放出するガンマ線のエネルギーが 46.5 keV と著しく低いため、通常のガンマ線スペクトロメータでは定量が困難であるため、低エネルギーのガンマ線まで測定可能な装置を用いる必要がある。

401 型 <sup>152</sup>Eu 標準線源を測定して LEPS のエネルギー校正を行った。このとき、数え落としやサム効果、装置のオーバーフローを抑制するため、検出器から 5 cm 上方に標準線源を設置した。底面にマイラー膜を貼付したプラスチック製リング (内径 39 mm, 高さ 11 mm) に充填した旧地質調査所発行岩石標準物質 JR-1 を測定し、46.5 keV における光子の検出効率を算出した。底面にマイラー膜を貼付したプラスチック製リングに焼却飛灰を充填してから蓋をし、装置内での試料の飛散等を防ぐために、周囲をマイラー膜で完全に包んでから測定に供した。

#### 4-2-3 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析装置は Rigaku Rix 3100 を用いた。X 線管球は Rh 管球を用い、管電圧 50 kV、管電流 20 mA (Cl, Br 測定), 80 mA (その他の元素) で動作させた。

100°C で乾燥した未処理飛灰、および各抽出残渣を、メノウ製ボールミル (P-6, Fritsch GmbH; 容量 500 cm<sup>3</sup>) を用いて 300 rpm, 60 min 粉砕した。粉砕、混合した試料 1.1 g を ABS 製リング (内径 17 mm, 高さ 7.0 mm) に充填してから、タングステンカーバイド製金属ダイス 2 枚ではさみ、油圧式加圧成形器 (P-18, Riken Keiki) を用いて 200 kgf cm<sup>-1</sup> の圧力で 60 s 加圧して粉末ペレットを作製し、ペレットの質量を 0.1 mg まで正確に秤量してから分析に供した。

#### 4-2-4 粉末 X 線回折分析

粉末 X 線回折装置は Rigaku Rint 1200 および Rigaku Rint TTR-III を用いた。X 線管球は Cu 管球を用い、装置の管電圧と管電流は 40 kV-30 mA (Rint-1200)、50 kV-300

mA (TTR-III) でそれぞれ動作させた。測定条件は連続測定 (計数単位 cps; 共通)、測定角度 10–70° (Rint-1200), 5–90° (TTR-III)、角度刻み 0.010° (共通)、走査速度 0.6° / min (Rint-1200), 3° / min (TTR-III)、発散・散乱スリット 1° (共通)、受光スリット 0.30 mm (共通) とした。

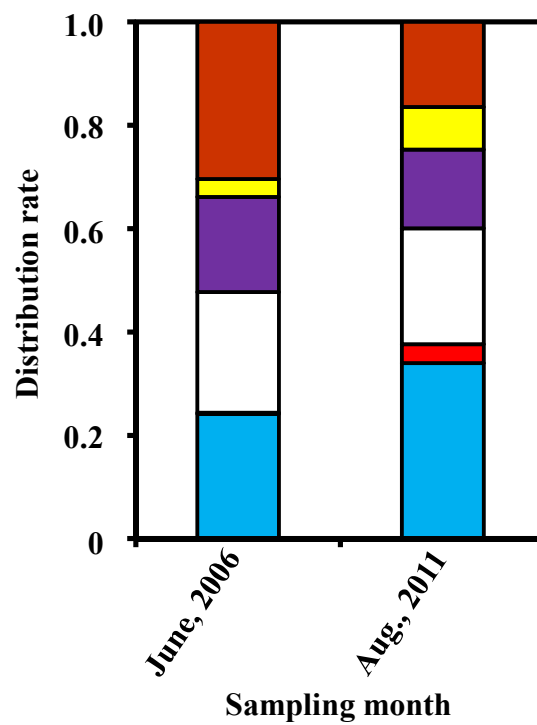
100°C で乾燥した未処理飛灰、および各抽出残渣を、石川式らいかい器 (Ishikawa Kojo) で 20 min (2006 年 6 月) あるいはアルミナ製乳鉢と乳棒で 10 min 手粉碎 (2011 年 8 月) してから、ガラス板上で穴あきアルミ製試料ホルダー (穴サイズ 18 × 20 × 1.5 mm<sup>3</sup>) に試料を充填し、薬包紙を上置いて指で 1 min 押し固めたものを測定に供した。

### 4-3 結果と考察

都市ごみ焼却飛灰中の形態分布を Fig. 8 に示す。事故前および事故後都市ごみ焼却飛灰の各形態はそれぞれ WS: 25, 33%; IE: 0.8, 8%; CB: 23, 22%; OX: 18, 15%; SB: 3.5, 8%; RES 30, 15% であり、事故前と事故後の都市ごみ焼却飛灰の形態分布に大きな変化は見られなかった。

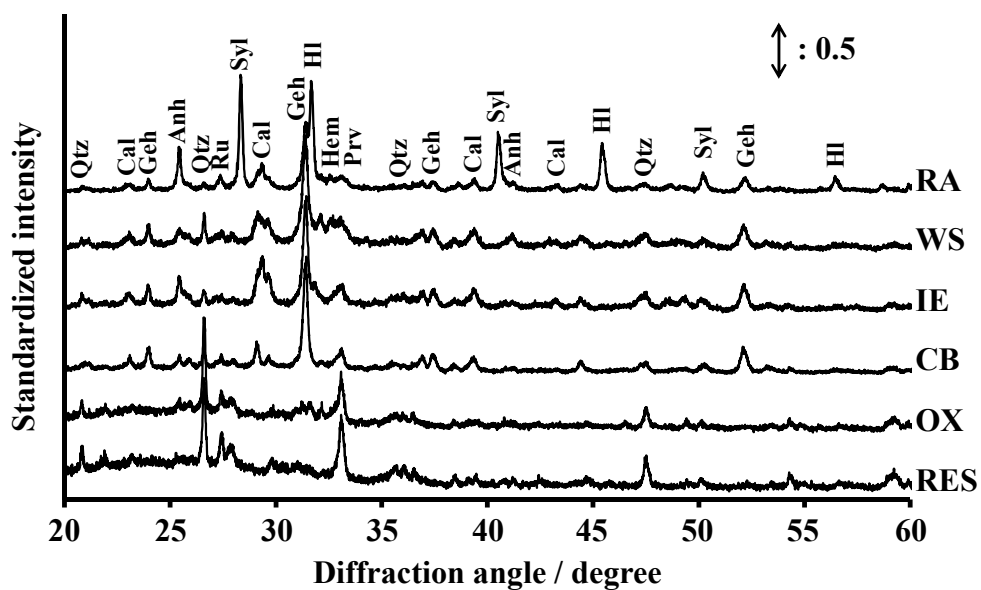
各抽出形態における化学形を推定するために、抽出残渣の結晶相分析と元素分析を行った。各抽出態残渣における X 線回折図形を Fig. 9(a), 9(b) に、焼却飛灰中の元素の形態分布を Fig. 10 に示す。未処理焼却飛灰の回折図形から、Anhydrite (Anh, CaSO<sub>4</sub>), Calcite (Cal, CaCO<sub>3</sub>), Gehlenite (Geh, Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>), Halite (Hl, NaCl), Hematite (Hem, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Perovskite (Prv, CaTiO<sub>3</sub>), α-Quartz (Qtz, α-SiO<sub>2</sub>), Rutile (Ru, TiO<sub>2</sub>), Sylvite (Syl, KCl) を同定することができ、福島第一原子力発電所事故前後で回折図形に目立った変化は見られなかった。

次に、各抽出前後で回折図形を比較する。未処理灰と WS 残渣を比較すると、WS 残渣の回折図形上から Halite と Sylvite の回折ピークが消失していることが見て取れる。回折ピークの消失は抽出により、該当する結晶相が抽出・分解されて残渣中に存在しないことを示している。Halite や Sylvite は水溶性鉱物であり、Na, K, Cl, Br の 80% 以上が WS として存在していることから、純水で抽出される焼却飛灰中の金属の多くがハロゲン化物であると推定できる。次の抽出形態では、抽出された物質が少ないこともあり、回折図形上からピークの消失は無く、目立った変化も観測されなかった。加えてこの形態として存在する元素もほとんど存在しなかった。CB 抽出では炭酸塩である Calcite の溶解を示唆するピーク強度の減少が観測され、元素分布からも Ca やアルカリ土類金属の溶出が見て取れる。一方で、Tessier 法でもともと適用対象であった河川底質や土壌と比較して焼却飛灰中の Calcite 量が多いため、全量を溶解することができなかった。溶け残った Calcite は次の OX 抽出で完全にピーク消失が認められた。また、この抽出態では全ての元素が溶出しており、都市ごみ焼却飛灰



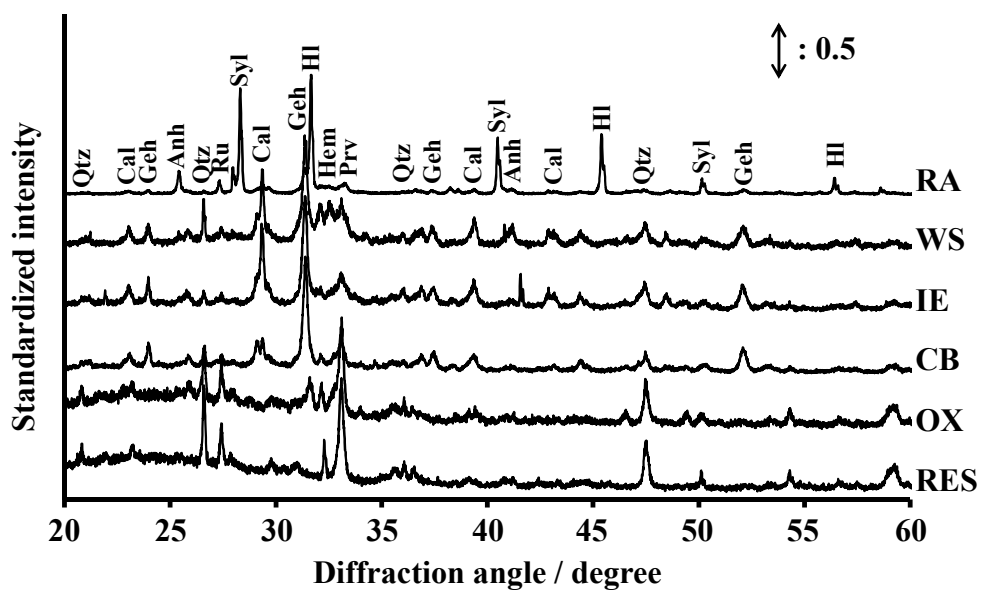
**Fig. 8 Mass distribution of the extraction fraction from incinerator fly ash of municipal solid waste.**

■, WS; ■, IE; ■, CB; ■, OX; ■, SB; ■, RES



**Fig. 9(a)** X-ray diffraction patterns of raw fly ash and residues obtained from each extraction step of the Tessier method for the 1st fly ash sampled in northern Kyushu, Japan, in June 2006.

Anh, anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ); Cal, calcite ( $\text{CaCO}_3$ ); Hal, halite ( $\text{NaCl}$ ); Hem, hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ); Geh, gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ); Prv, perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ); Qtz,  $\alpha$ -quartz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ); Ru, rutile ( $\text{TiO}_2$ ); Syl, sylvite ( $\text{KCl}$ )



**Fig. 9(b) X-ray diffraction patterns of raw fly ash and residues obtained from each extraction step of the Tessier method for the 1st fly ash sampled in northern Kyushu, Japan, in August, 2011.**

Anh, anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ); Cal, calcite ( $\text{CaCO}_3$ ); Hal, halite ( $\text{NaCl}$ );  
Hem, hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ); Geh, gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ );  
Prv, perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ); Qtz,  $\alpha$ -quartz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ); Ru, rutile ( $\text{TiO}_2$ );  
Syl, sylvite ( $\text{KCl}$ )



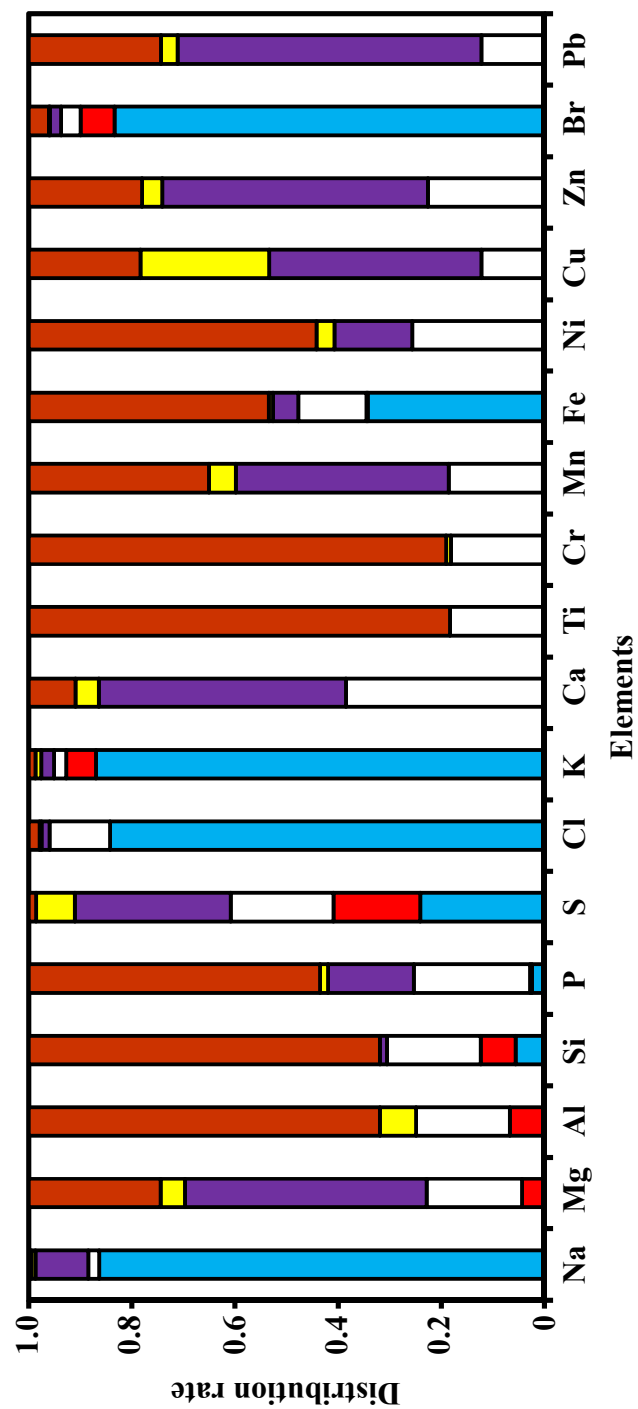


Fig. 10 Distributions of elements in the 1st fly ash sampled in northern Kyushu, Japan, in June, 2006.  
 ■, WS; ■, IE; □, CB; ■, OX; ■, SB; ■, RES

では炭酸塩化合物が主要な化学形態の一つであることがうかがえる。OX 抽出態では **Gehlenite** のピーク消失と非晶質相の存在を示すハローが出現した。このハローは最終的に RES まで残留しており、強い耐酸性を持っていると考えられる。また、Ca の約 50% は OX 形態で存在しているが、これは **Calcite** や **Gehlenite** 結晶の分解が起きているため XRD の結果とも合致する。一方で **Gehlenite** を構成する元素である Al と Si の元素分布では OX 画分はほとんどなく、このことは Al, Si が依然として OX 抽出残渣中に留まっていることを示している。**Gehlenite** は塩酸と反応してゼラチン化することが一般的に知られているが、抽出溶媒に酢酸を用いた OX 抽出でも同様のゼラチン化反応が起こった可能性が高い。従って、このハローは **Gehlenite** 分解時に生じたアルミノシリケートゲルである可能性が高い。Ca, Al, Si 以外の元素では、Mg, Cu, Zn, Pb は OX 態として存在する割合が比較的高く、いずれも 2 価の陽イオンであることから Ca と同様の化学形態で存在することが示唆される。SB 抽出では **Anhydrite** のピークが消失しており、元素分析の結果からも Ca, S の溶出も認められている。しかしながら、SB 態が焼却飛灰に占める分布はあまり多くないため、この形態に属する元素の割合も小さいが、Cu に関してのみ、SB 態は OX 態に次いで多い形態であった。Tessier 法を行うと **Hematite**, **Perovskite**, **Quartz**, **Rutile** が抽出されずに固体として残留する。下水汚泥飛灰中の **Gehlenite** が 2% クエン酸に対して溶解するのに対し、**Perovskite** と **Quartz** は不溶性であったという報告がなされており<sup>68)</sup>、RES に残留した結晶相の耐酸性が高いことがうかがえる。元素分布では Al, Si, Fe, Ti, Cr といった、酸化物が高い耐薬品性を持つ元素が固体中に残留する割合が高くなっていた。

最後に放射性核種の形態別分析の結果を示す。まず、福島第一原子力発電所事故前の焼却灰における各抽出態残渣と抽出液中の放射能濃度を Table 4, 5 に示す。Table 4, 5 の値から、抽出前後の放射性核種の物質収支を計算すると、溶液中で検出された全ての放射性核種において誤差範囲内で物質収支は一致した。2011 年 8 月の試料で水溶態について重量収支および <sup>40</sup>K, <sup>134</sup>Cs, <sup>137</sup>Cs の物質収支を計算したところ、こちらも誤差範囲で一致した。

福島第一原子力発電所事故前と事故後の都市ごみ焼却飛灰中の放射性核種の形態分布をそれぞれ Fig. 11(a), 11(b) に示す。また、CB までの抽出態の濃度合計を算出することで中長期的な溶出可能性を予測することが可能である<sup>69)</sup> ことから、各核種の環境溶出性 (WS + IE + CB) も算出し、Fig. 12 に示す。**Pb-210** は事故前の飛灰のみ、<sup>134</sup>Cs は事故後の飛灰のみの測定である。

#### K-40, Cs-134, Cs-137

都市ごみ焼却飛灰中の <sup>40</sup>K は、福島第一原子力発電所事故前の試料では 80%, 事故

Table 4 Activity concentrations of radioactive nuclides in fly ash of MSW and residues obtained each extraction step of the modified Tessier method for fly ash sampled at northern Kyushu, Japan, in June 2006.

Nuclides	Specific activity / Bq kg <sup>-1</sup>					
	RA	WS-r	IE-r	CB-r	OX-r	RES
<sup>40</sup> K	1510 (1.1)	371 (0.95)	215 (1.0)	272 (0.88)	255 (1.7)	195 (1.5)
<sup>137</sup> Cs	3.1 (0.03)	0.70 (0.04)	1.6 (0.04)	1.5 (0.04)	1.6 (0.07)	1.0 (0.05)
<sup>210</sup> Pb	228 (2.8)	201 (6.9)	213 (9.0)	233 (5.8)	122 (36)	n.d.
<sup>226</sup> Ra	17.7 (0.11)	22.0 (0.12)	24.0 (0.14)	31.1 (0.12)	45.7 (0.26)	46.8 (0.23)
<sup>228</sup> Ra	15.2 (0.17)	28.4 (0.20)	30.9 (0.24)	42.4 (0.22)	62.4 (0.47)	52.4 (0.38)
<sup>228</sup> Th	16.9 (0.17)	28.3 (0.05)	28.5 (0.06)	28.5 (0.06)	38.8 (0.11)	33.6 (0.10)

() : counting uncertainty / Bq kg<sup>-1</sup>

n.d. : not detected (under LD)

-r : residues

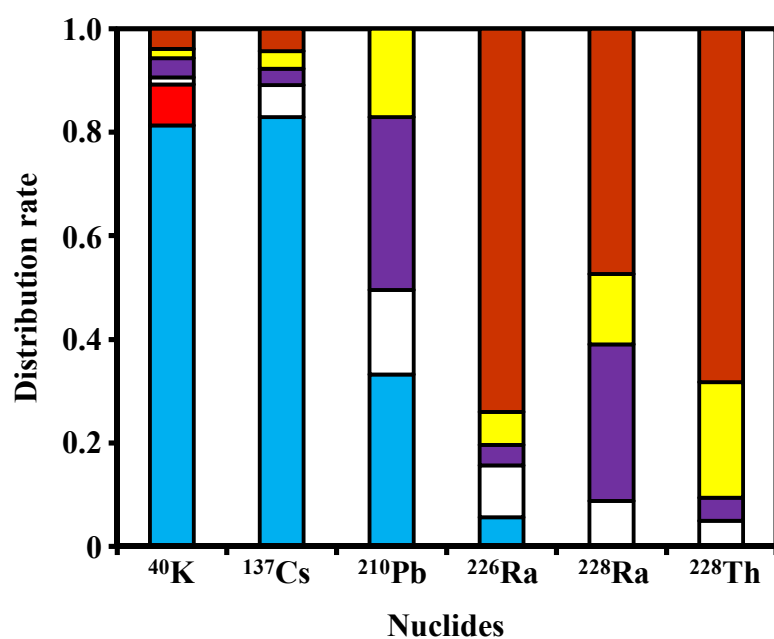
Table 4 Activity concentrations of radioactive nuclides in fly ash of MSW and residues obtained each extraction step of the modified Tessier method for fly ash sampled at northern Kyushu, Japan, in June 2006.

Nuclides	Specific activity / Bq kg <sup>-1</sup>					
	RA	WS-r	IE-r	CB-r	OX-r	RES
<sup>40</sup> K	1510 (1.1)	371 (0.95)	215 (1.0)	272 (0.88)	255 (1.7)	195 (1.5)
<sup>137</sup> Cs	3.1 (0.03)	0.70 (0.04)	1.6 (0.04)	1.5 (0.04)	1.6 (0.07)	1.0 (0.05)
<sup>210</sup> Pb	228 (2.8)	201 (6.9)	213 (9.0)	233 (5.8)	122 (36)	n.d.
<sup>226</sup> Ra	17.7 (0.11)	22.0 (0.12)	24.0 (0.14)	31.1 (0.12)	45.7 (0.26)	46.8 (0.23)
<sup>228</sup> Ra	15.2 (0.17)	28.4 (0.20)	30.9 (0.24)	42.4 (0.22)	62.4 (0.47)	52.4 (0.38)
<sup>228</sup> Th	16.9 (0.17)	28.3 (0.05)	28.5 (0.06)	28.5 (0.06)	38.8 (0.11)	33.6 (0.10)

() : counting uncertainty / Bq kg<sup>-1</sup>

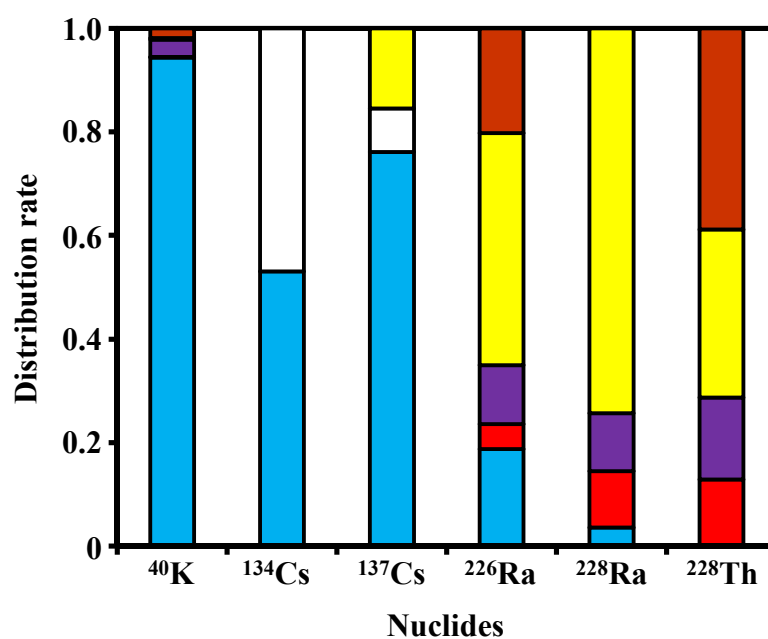
n.d. : not detected (under LD)

-r : residues



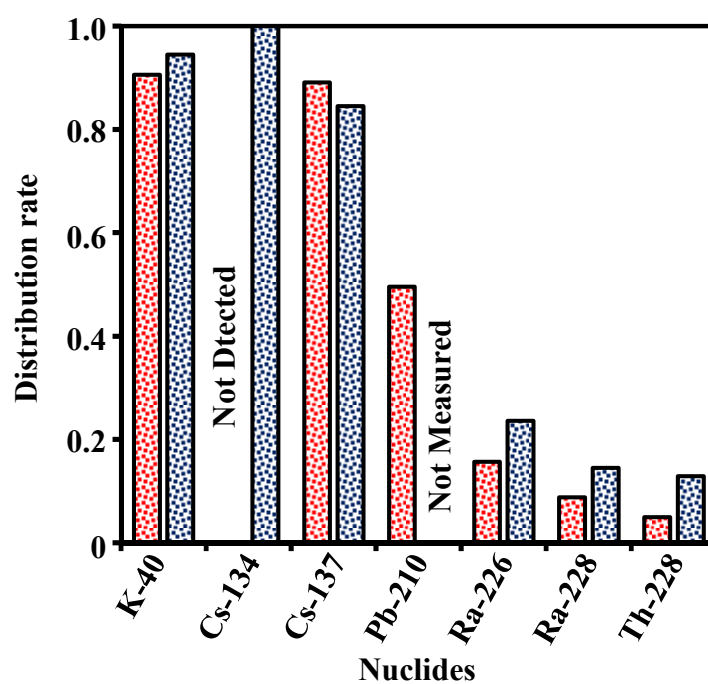
**Fig. 11(a) Distributions of radioactive nuclides in the 1st fly ash sampled in northern Kyushu, Japan, in June, 2006.**

■, WS; ■, IE; □, CB; ■, OX; ■, SB; ■, RES



**Fig. 11(b) Distributions of radioactive nuclides in the 1st fly ash sampled in northern Kyushu, Japan, in August, 2011.**

■, WS; ■, IE; □, CB; ■, OX; ■, SB; ■, RES



**Fig. 12** Environmental solubility of each nuclide in incinerator fly ash of municipal solid waste.

■, Before accident; ■, After accident

後では 90% が WE として存在している。また、 $^{134}\text{Cs}$  は WS, 55%; CB, 45% であり、自然環境中で極めて高い溶出性を示し、 $^{137}\text{Cs}$  では事故前の WS が 80% を占めており、事故後も WS が 75%、CB が 10% と事故前後の環境溶出性は同程度であった。この結果を結晶相分析および元素分析の結果と比較すると、 $^{40}\text{K}$  は安定カリウム中に一定割合で含まれるため、Sylvite 溶解が起こる WS として  $^{40}\text{K}$  が存在することは妥当であり、化学種はハロゲン化物である可能性がきわめて高い。元素分布も安定カリウムと同様の傾向を示している。K-40 と同族核種である  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  も環境溶出性が高く同様の挙動を示していることから、ハロゲン化物が主たる化合物である可能性が高い。焼却飛灰中のアルカリ金属元素の化学形態は、焼却時の温度と雰囲気、都市ごみの組成によって異なり、焼却温度が高く、燃焼雰囲気がより還元雰囲気であり、都市ごみの塩基度 (Ca/Si 比) が高いほど、アルカリ金属は飛灰へ移行しやすい<sup>70-72)</sup>。また都市ごみの塩素含有量が多いほど塩化物を生成しやすくなるため、焼却灰の環境溶出性は高くなりやすい。日本の一般的な焼却場ではダイオキシンの分解を促進するために高温 ( $>850^{\circ}\text{C}$ ) で焼却される。また一般的な都市ごみの組成は、塩素含有量が多い厨芥類が多く、かつケイ素含有量の多い土質ごみの割合が小さい。本実験で用いた焼却飛灰を採集した焼却場の都市ごみの組成は、紙類・布 59%, 厨芥類 19%; 不燃物 2%; その他 20% であり<sup>73)</sup>、日本の一般的な都市ごみの組成に近い<sup>74)</sup> ことから、本実験で用いた焼却飛灰中のアルカリ金属類の水溶性が高くなったと考えられる。

#### *Pb-210*

都市ごみ焼却飛灰中の  $^{210}\text{Pb}$  の分布は WS, 33%; CB, 17%; OX, 33%; RES 17% であり、結晶相分析の結果と併せて考察すると  $^{210}\text{Pb}$  の化学形態は炭酸塩として存在する可能性が高い。一方で Pb の元素分析の結果と比較すると、その分布は明らかに異なっていた。**Pb-210** はエアロゾル表面に付着して輸送されることが一般に広く知られていて、放射性気体である  $^{222}\text{Rn}$  の壊変により生成する。たとえば、大気粉塵中の  $^{210}\text{Pb}$  の主要な形態は SB であり<sup>65)</sup>、土壌中では OX や RES として存在する<sup>64)</sup>。一方、都市ごみ焼却飛灰中の安定 Pb の主たる化合物は  $\text{PbO}_2$  であることが報告されている<sup>63)</sup>。また、Bunzl ら<sup>64)</sup> は同一土壌中の  $^{210}\text{Pb}$  と安定 Pb の分布が異なっていることを示し、さらに  $^{210}\text{Pb}$  を含むエアロゾルの堆積が安定 Pb の結果に与える影響は無視できるほど小さいと結論付けている。以上の結果から、都市ごみ焼却飛灰中の  $^{210}\text{Pb}$  と安定 Pb の分布の違いは、それぞれの発生起源の違いに起因すると考えられる。

#### *Ra-226, Ra-228, Th-228*

ウランおよびトリウム系列核種である  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$  は難溶解性であると考えられ、実際に OX 以降が主たる形態である。ウランやトリウムは地殻や岩石中に存在



することから、造岩鉱物である一次鉱物や、その風化によってできた二次鉱物中に多く存在すると考えられる。事故前の試料では XRD の結果からも地殻中に多く存在する鉱物である Hematite や Quartz を含む RES が主たる形態である。事故後の試料では RES としての存在割合が低くなっているが、環境への溶出性を考慮した場合、事故前後で差異は見られない。

ここで得られた結果は都市ごみ焼却飛灰の管理に適用することが望ましい。たとえば  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  は高い水溶性を持つことから、飛灰浸出水に移行しやすく、埋立地覆土あるいは浸出水に適切な処理を施し、埋立地外への漏出を防ぐ必要がある。一方で Ra 同位体や  $^{228}\text{Th}$  の環境への溶出性は低いので、都市ごみ焼却飛灰を埋め立てた場合、これら 3 核種は処分施設内に半永久的に残留し、易溶性物質の溶出に伴って濃縮されると考えられる。従ってこれら 3 核種の管理は壊変によって生じる  $^{220}\text{Rn}$ ,  $^{222}\text{Rn}$  からの被ばくを抑えるよう対策を施さなければならず、通気性を確保することでラドンが散逸しやすくなるような対策が有効である。

#### 4-4 まとめ

都市ごみ焼却飛灰を逐次抽出法を用いて 6 種の抽出態に分離して、XRD, XRF の結果から各抽出態の化学形態を推定した。その結果、水溶態はハロゲン化物、炭酸塩結合態は炭酸塩、遊離酸化物態は炭酸塩と酸化物、残渣は一次鉱物や二次鉱物であることが示された。放射性核種は  $^{40}\text{K}$  と放射性セシウムは水溶性が高く、これは日本の焼却場の稼働条件であれば妥当な結果である。一方でラジウムやトリウムは遊離酸化物や残渣態が多くを占めていた。また都市ごみ焼却飛灰中の  $^{210}\text{Pb}$  と安定な Pb の分布が異なっており、両者の起源が異なることが形態の違いとなって表れている可能性が示された。

放射性核種の逐次抽出データは焼却灰の管理の際に有用であり、高い水溶性を持つ核種の管理に関しては浸出水の処理が必要である。一方、環境内で難溶性であるラジウムやトリウムは、埋め立てられると半永久的にラドンを放出するため、通気性を確保してラドンからの被ばくを抑えるような対策が必要となる。

## 第 5 章 結 言

都市ごみ焼却飛灰中の放射性核種を定量し、放射能濃度の変動をモニタリングした。天然放射性核種 ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ) の放射能濃度の変動は、事故前後で変わらなかったが、放射性セシウムの放射能濃度は 2011 年 4 月以降上昇しており、福島第一原子力発電所事故の影響を受けたと考えられる。また、2012 年以降  $^{134}\text{Cs}$  の放射能濃度は減少に転じているが、事故以前の  $^{137}\text{Cs}$  の放射能濃度と放射性セシウムの減衰を補正してから事故以降の  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  比を算出すると、その比は  $0.96 \pm 0.15$  となり誤差範囲で 1 となったことから、 $^{134}\text{Cs}$  の半減期にしたがって減少していることが明らかとなった。なお、本研究で用いた都市ごみ焼却飛灰中の放射性セシウムは、埋立て基準濃度や再利用時の基準値である  $8000 \text{ Bq kg}^{-1}$  および  $100 \text{ Bq kg}^{-1}$  を大幅に下回っており、廃棄や再利用に支障はない。

都市ごみ焼却飛灰中に改定 13 号試験を適用し、放射性セシウムの溶出率を算出したところ溶出率は 34.4-52.2% であった。覆土に黒ボク土を用いて溶出したセシウムを覆土に吸着させることを想定した場合、初期濃度  $5.0 \text{ mg L}^{-1}$  で Cs 吸着率は 90% となり、また脱着実験の結果から黒ボク土に吸着した安定 Cs はほとんど脱着せず、黒ボク土を中間覆土層として用いることで、焼却灰埋立地からの放射性セシウムの漏出抑制効果が期待できることがわかった。

さらに詳細な化学形態を調査するために、都市ごみ焼却飛灰を逐次抽出法を用いて 6 種の抽出態に分離して、XRD, XRF の結果から各抽出態の化学形態を推定した。その結果、水溶態はハロゲン化物、炭酸塩結合態は炭酸塩、遊離酸化物態は炭酸塩と酸化物、残渣は一次鉱物や二次鉱物であることが示された。都市ごみ焼却飛灰中の  $^{40}\text{K}$  と放射性セシウムは水溶性が高く、ラジウムやトリウムは遊離酸化物や残渣態が多くを占めていた。また都市ごみ焼却飛灰中の  $^{210}\text{Pb}$  と安定な Pb の分布が異なっており、両者の起源が異なることが形態の違いとなって表れている可能性が示された。

放射性核種の逐次抽出データは焼却灰の管理の際に有用であり、高い水溶性を持つ核種の管理に関しては浸出水の処理が必要である一方、環境内で難溶性であるラジウムやトリウムは、埋め立てられると半永久的にラドンを放出するため、通気性を確保してラドンからの被ばくを抑えるような対策が必要となる。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始多大なる御助言、御鞭撻を賜りました明治大学理工学部応用化学科 教授 中村利廣 博士に心より御礼申し上げます。

本研究に関して、多くのご助言を頂きました明治大学理工学部応用化学科 教授 (現淑徳大学総合福祉学部社会福祉学科 教授) 北野大 博士、明治大学理工学部応用化学科 専任講師 小池裕也 博士、(株)リガク 大淵敦司 博士に厚く御礼申し上げます。本論文に関してご審査頂きました明治大学理工学部応用化学科 教授 相澤守 博士、同教授 長尾憲治 博士にも併せて御礼申し上げます。

本研究で用いた都市ごみ焼却飛灰を提供して頂きました (株)三機工業 戸田浩之 博士、ガンマ線スペクトロメータを使用させていただきました東京大学 RI センターの皆様に深く御礼申し上げます。

最後に常に惜しめない協力、助力を頂いた環境分析化学研究室、環境安全学研究室、放射化学研究室に在籍した皆様にも深く感謝いたします。

## 引用文献

- 1) 平岡正勝, 酒井伸一: 廃棄物学会誌, **5**, 3 (1994).
- 2) 島岡隆行, 花嶋正孝: 廃棄物学会誌, **5**, 32 (1994).
- 3) 山崎寛司: コンクリートジャーナル, **8**, 24 (1970).
- 4) 江藤次郎, 津留真哉, 崎田省吾, 張瑞娜, 島岡隆行: 廃棄物学会論文誌, **19**, 131 (2008).
- 5) 本郷照久, 五十嵐寛, 飯塚淳, 山崎章弘: 環境資源工学, **59**, 137 (2012).
- 6) 村山憲弘, 山川洋亮, 小川和男, 山本秀樹, 芝田隼次: 資源と素材, **117**, 501 (2001).
- 7) J. S. J. van Deventer, J. L. Provis, P. Duxson, G. C. Lukey: *J. Hazard. Mater.*, **A139**, 506 (2007).
- 8) 福井国博, 木戸口聡, 有満直樹, 山本徹也, 吉田英人: 化学工学論文集, **34**, 304 (2008).
- 9) A. Ohbuchi, M. Kitano, T. Nakamura: *X-ray Spectrom.*, **37**, 237 (2008).
- 10) J. J. Rowe, E. Steinnes: *Talanta*, **24**, 433 (1977).
- 11) Z. Mester, M. Angelone, C. Brunori, C. Crenisini, H. Muntau, R. Morabito: *Anal. Chim. Acta*, **395**, 157 (1999).
- 12) S. J. Huang, C. Y. Chang, D. T. Mui, F. C. Chang, M. Y. Lee, C. F. Wang: *J. Hazard. Mater.*, **149**, 180 (2007).
- 13) A. K. Das, R. Chakraborty, M. de la Guardia, M. C. Cervera, D. Goswami: *Talanta*, **54**, 97 (2001).
- 14) A. Ohbuchi, J. Sakamoto, M. Kitano, T. Nakamura: *X-ray Spectrom.*, **37**, 544 (2008).
- 15) 環境省: 100Bq/kg と 8,000Bq/kg の二つの基準の違いについて、  
[https://www.env.go.jp/jishin/attach/waste\\_100-8000.pdf#search='100Bq+%E5%86%8D%E5%88%A9%E7%94%A8+%E7%84%BC%E5%8D%B4%E7%81%B0'](https://www.env.go.jp/jishin/attach/waste_100-8000.pdf#search='100Bq+%E5%86%8D%E5%88%A9%E7%94%A8+%E7%84%BC%E5%8D%B4%E7%81%B0'), 2015 年 10 月 12 日 アクセス
- 16) 山崎興樹, 殿内重政: 新潟県保健環境科学研究所年報, **13**, 135 (1997).
- 17) 貴田晶子, 酒井伸一: 廃棄物学会誌, **13**, 264 (2002).
- 18) 経済産業省、PRTR 対象化学物質第一種指定化学物質リスト、  
[http://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/law/prtr/pdf/sindai1.pdf](http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/pdf/sindai1.pdf), 2015 年 11 月 11 日アクセス
- 19) D. M. Bonotto, L. Caprioglio: *Appl. Radiat. Isot.*, **57**, 931 (2002).
- 20) E. M. Bem, H. Bem, P. Wiczorkowski: *Sci. Total Environ.*, **220**, 215 (1998).
- 21) I. Lovrencic, D. Barisic, V. Orescanin, S. Lulic: *Nucl. Instrum. Meth. B*, **263**, 186 (2007).
- 22) O. B. Flores, A. M. Estrada, R. R. Suárez, J. T. Zerquera, A. H. Pérez: *J. Environ.*

- Radioactiv.*, **99**, 1834 (2008).
- 23) H. Papaefthymiou, O. Gouseti: *Radiat. Meas.*, **43**, 1453 (2008).
  - 24) 五十嵐康人, 青山道夫, 宮尾孝, 広瀬勝己: *Radioisotopes*, **46**, 645 (1997).
  - 25) M. Aoyama, K. Hirose, Y. Sugimura: *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, **116**, 291 (1987).
  - 26) A. Ioannidou, E. Giannakaki, M. Manolpoulpu, S. Stoulos, E. Vagen, C. Papastefanou, L. Gini, S. Manenti, F. Groppi: *Atmos. Environ.*, **75**, 163 (2013).
  - 27) 小池裕也, 小佐古敏荘: *Radioisotopes*, **55**, 205 (2006).
  - 28) J. Sato: *Appl. Radiat. Isot.*, **58**, 393 (2003).
  - 29) Y. Koike, T. Doi, T. Saito, T. Nakamura, J. Sato: *Radioisotopes*, **50**, 398 (2001).
  - 30) S. Sato, T. Doi, J. Sato: *Radioisotopes*, **48**, 522 (1999).
  - 31) L. Högbom, H. Ö. Nohrstedt: *Sci Total Environ.*, **280**, 133 (2001).
  - 32) A. Kobashi: *Appl Radiat Isot.*, **55**, 327 (2001).
  - 33) 小橋浅哉: *Radioisotopes*, **54**, 427 (2005).
  - 34) V. Scheibel, C. R. Appoloni: *J. Food Compos. Anal.*, **20**, 650 (2007).
  - 35) 財団法人日本分析センター、平成 21 年度日本分析センター年報、  
<https://www.jcac.or.jp/uploaded/attachment/56.pdf>, 2015 年 11 月 12 日アクセス.
  - 36) 貴田晶子: *廃棄物学会誌*, **11**, 417 (2000).
  - 37) R. Hedvall, B. Erlandsson: *Sci. Total Environ.*, **196**, 217 (1997).
  - 38) M. Takeyasu, M. Nakano, H. Fujita, A. Nakada, H. Watanabe, S. Sumiya, S. Furuta: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **49**, 281 (2012).
  - 39) N. Q. Long, Y. Truong, P. D. Hien, N. T. Binh, L. N. Sieu, T. V. Giap, N. T. Phan: *J. Environ. Radioactiv.*, **111**, 53 (2012).
  - 40) 葉葺久尚, 石山央存, 横尾闘太, 大野峻史, 阿部綾, 古俣修, 丸田文之: *Radioisotopes*, **62**, 649 (2013).
  - 41) 田上恵子, 内田滋夫: *分析化学*, **62**, 527 (2013).
  - 42) 酒井伸一, 水谷聡, 高月紘: *廃棄物学会誌*, **7**, 383 (1996).
  - 43) 貴田晶子: *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **11**, 232 (2004).
  - 44) 貴田晶子: *廃棄物資源循環学会誌*, **25**, 321 (2014).
  - 45) 藤森英治: *廃棄物資源循環学会誌*, **25**, 346 (2014).
  - 46) 長谷川信夫: *廃棄物学会論文誌*, **6**, 149 (1995).
  - 47) 金谷健, 天野猛, 寺島泰: *環境技術*, **23**, 216 (1994).
  - 48) M. Okumra, H. Nakamura, M. Machida: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 033802-1 (2013).
  - 49) J. M. Wampler, E. J. Krogstad, W. C. Elliott, B. Kahn, D. I. Kaplan: *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 3837 (2012).
  - 50) 石川奈緒, 内田滋夫, 田上恵子: *Radioisotopes*, **56**, 519 (2007).

- 51) 三浦和代, 山本和子, 米谷明, 白崎俊浩 : 分析化学, **62**, 37 (2013).
- 52) 庄子貞雄 : 化学と生物, **22**, 242 (1984).
- 53) 小野雄策, 川寄幹生, 渡辺洋一, 山田正人, 遠藤和人, 小野芳朗 : 廃棄物学会論文誌, **19**, 197 (2008).
- 54) 環境省 : 8,000 Bq/kg を超え 100,000 Bq/kg 以下の焼却灰等の処分方法に関する方針について  
<http://www.env.go.jp/jishin/attach/no110831001.pdf>, 2013 年 9 月 26 日アクセス.
- 55) T. Inui, W. Abe, M. Kitano, T. Nakamura: *X-ray Spectrom.*, **40**, 301 (2011).
- 56) N. Kamakura, T. Inui, M. Kitano, T. Nakamura: *Spectrochim. Acta B*, **93**, 28 (2014).
- 57) K. Hagiwara, T. Inui, Y. Koike, T. Nakamura: *Anal. Sci.*, **29**, 1153 (2013).
- 58) T. Inui, K. Fujita, M. Kitano, T. Nakamura: *Anal. Sci.*, **26**, 1093 (2010).
- 59) 船附淳志, 高岡昌輝, 國分大輔, 大下和徹, 武田信生 : 分析化学, **59**, 801 (2010).
- 60) A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson: *Anal. Chem.*, **51**, 844 (1979).
- 61) A. M. Ure, P. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepink: *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **3**, 243 (1993).
- 62) M. Pueyo, G. Rauret, D. Lück, M. Yli-Halla, H. Muntau, Ph. Quevauviller, J. F. López-Sánchez: *J. Environ. Monitor.*, **3**, 243 (2001).
- 63) 高岡昌輝, 蔵本康宏, 武田信生, 藤原健史 : 土木学会論文集, **685**, 79 (2001).
- 64) K. Bunzl, R. Kretner, P. Schramel, M. Szeles, R. Winkler: *Geoderma*, **67**, 45 (1995).
- 65) M. S. Al-Masri, K. Al-Karfan, H. Khalili, M. Hassan: *J. Environ. Radioact.*, **91**, 103 (2006).
- 66) L. C. Hao, M. Nitta, R. Fujiyoshi, T. Sumiyoshi, C. V. Tao: *Water Air Soil Pollut.*, **224**, Article 1248 (2013).
- 67) 齋藤陽一, 小池優子, 松島亮, 中島信洋, 相澤省一, 角田欣一, 森勝信, 板橋英之 : 分析化学, **62**, 1013 (2013).
- 68) 秋山堯 : 東京家政大学研究紀要, **44**, 117, 2004.
- 69) 貫上佳則, 雑賀弘晃, 島貴富 : 環境工学研究論文集, **41**, 651 (2004).
- 70) 倉持秀敏, 大迫政浩 : 第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, **23**, C1-3 (2012).
- 71) 川本克也, 福島正明, 田野崎隆雄, 武内幸雄 : 第 24 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, **24**, C4-2 (2013).
- 72) 由井和子, 倉持秀敏, 野村和孝, 大迫政浩 : 第 24 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, **24**, C4-5 (2013).
- 73) 倉持秀敏, 野村和孝, 由井和子, 大迫政浩 : 第 25 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, **25**, C6-1 (2014).

- 74) 清掃工場検索地図,  
<http://gomi-map.crap.jp/s/10973.html>, 2015 年 2 月 26 日アクセス.
- 75) 松藤敏彦 : *J. Jpn. Inst. Energy*, **88**, 70, (2009).

## 本博士学位請求論文に関連する学術論文・学会発表一覧

### 【原著論文・筆頭】

Iwahana Y., Ohbuchi A., Koike Y., Kitano M., and Nakamura T.: *Anal. Sci.*, **29**, 61-66 (2013).  
“Radioactive Nuclides in the Incinerator Ashes of Municipal Solid Wastes before and after the Accident at the Fukushima Nuclear Power Plant”

岩鼻雄基, 小池裕也, 中村利廣: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **63**, 933-938 (2014).  
「都市ごみ焼却飛灰中の放射性核種のモニタリングと模擬焼却飛灰溶出液中 Cs の黒ボク土への吸着」

Iwahana Y., Ohbuchi A., Koike Y., Kitano M., and Nakamura T.: *J.Mater. Cycles Waste Manag.*, DOI 10.1007/s10163-015-0408-5 (2015).  
“Speciation of the radioactive nuclides in incinerator fly ash of municipal solid waste using sequential extractions”

### 【Proceedings】

岩鼻雄基, 小池裕也, 北野大, 中村利廣: *Proceedings of the 14th Workshop on Environmental Radioactivity*, 365-368 (2013).  
「都市ごみ焼却飛灰中の放射性セシウムのモニタリングと溶出挙動」

岩鼻雄基, 小池裕也, 中村利廣: *Proceedings of the 15th Workshop on Environmental Radioactivity*, 158-162 (2014).  
「埋立てを想定した都市ごみ焼却飛灰中放射性セシウムの溶出と土壌への吸着」

### 【学会発表、国際学会】

Y. Iwahana, A. Ohbuchi, Y. Koike, M. Kitano, T. Nakamura: *ICAS 2011*, Poster, Kyoto, Japan (2011).  
“Distributions of radioactive nuclides in 6 chemical state of incinerator fly ash of municipal solid waste utilizing sequential extractions”

Y. Iwahana, Y. Koike, M. Kitano, T. Nakamura: *APSORC'13*, Oral, Kanazawa, Japan (2013).  
“Monitoring and Elution Characteristics of Radioactive Cesium in Incinerator Fly ashes of Municipal Solid Waste”



【学会発表、国内オーラル】

岩鼻雄基、大淵敦司、小池裕也、北野大、中村利廣：第 11 回「環境放射能」研究会 (2010).  
「都市ごみ焼却飛灰中の放射性セシウムのモニタリングと溶出挙動」

【学会発表、国内ポスター】

岩鼻雄基、大淵敦司、栗原雄一、高橋賢臣、永井幸太、小池裕也、佐藤純、北野大、  
中村利廣：廃棄物学会第 19 回研究発表会 (2008).  
「都市ごみ焼却灰中の放射性核種」

岩鼻雄基、大淵敦司、小池裕也、北野大、中村利廣：第 70 回分析化学討論会 (2009).  
「都市ごみ焼却灰中の放射性核種－Tessier 法による逐次抽出－」

岩鼻雄基、大淵敦司、小池裕也、北野大、中村利廣：廃棄物資源循環学会第 20 回研  
究発表会 (2009).  
「都市ごみ焼却灰中の放射性核種－放射能濃度の月間変動－」

岩鼻雄基、大淵敦司、小池裕也、北野大、中村利廣：日本分析化学会第 59 年会 (2010).  
「都市ごみ焼却灰中の放射性核種のモニタリング」

岩鼻雄基、大淵敦司、小池裕也、北野大、中村利廣：廃棄物資源循環学会第 21 回研  
究発表会 (2010).  
「都市ごみ焼却灰中の放射性核種」

岩鼻雄基、小池裕也、北野大、中村利廣：第 72 回分析化学討論会 (2012).  
「原発事故前後における都市ごみ焼却灰中の放射性核種のモニタリング」

岩鼻雄基、小池裕也、北野大、中村利廣：廃棄物資源循環学会第 23 回研究発表会  
(2012).  
「福島原子力発電所事故後における都市ごみ焼却灰中の放射性核種」

岩鼻雄基、小池裕也、北野大、中村利廣：第 14 回「環境放射能」研究会 (2013).  
「都市ごみ焼却飛灰中の放射性セシウムのモニタリングと溶出挙動」

岩鼻雄基、小池裕也、北野大、中村利廣：廃棄物資源循環学会第 24 回研究発表会  
(2013).

「都市ごみ焼却飛灰中の放射性 Cs のモニタリングと焼却飛灰模擬溶出液中安定 Cs の土壌への吸着」

岩鼻雄基、小池裕也、中村利廣：第 15 回「環境放射能」研究会 (2014).

「埋立てを想定した都市ごみ焼却飛灰中放射性セシウムの溶出と土壌への吸着」

岩鼻雄基、小池裕也、中村利廣：廃棄物資源循環学会第 25 回研究発表会(2014).

「埋立てを想定した都市ごみ焼却飛灰溶出液中 Cs の黒ボク土への吸着」

## 付 録

Iwahana Y., Ohbuchi A., Koike Y., Kitano M., and Nakamura T.: *Anal. Sci.*, **29**, 61-66 (2013).

“Radioactive Nuclides in the Incinerator Ashes of Municipal Solid Wastes before and after the Accident at the Fukushima Nuclear Power Plant”

岩鼻雄基, 小池裕也, 中村利廣: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **63**, 933-938 (2014).

「都市ごみ焼却飛灰中の放射性核種のモニタリングと模擬焼却飛灰溶出液中 Cs の黒ボク土への吸着」

Iwahana Y., Ohbuchi A., Koike Y., Kitano M., and Nakamura T.: *J.Mater. Cycles Waste Manag.*, DOI 10.1007/s10163-015-0408-5 (2015).

“Speciation of the radioactive nuclides in incinerator fly ash of municipal solid waste using sequential extractions”

# **Analytical Sciences**

The Japan Society for Analytical Chemistry

# Radioactive Nuclides in the Incinerator Ashes of Municipal Solid Wastes before and after the Accident at the Fukushima Nuclear Power Plant

Yuki IWAHANA,<sup>†</sup> Atsushi OHBUCHI, Yuya KOIKE, Masaru KITANO, and Toshihiro NAKAMURA

*Department of Applied Chemistry, Meiji University, 1-1-1 Higashimita, Tama, Kawasaki 214-8571, Japan*

Radioactive nuclides in the incinerator ashes of municipal solid wastes were determined by  $\gamma$ -ray spectrometry before and after the accident at the Fukushima nuclear power plant (March 11, 2011). Incinerator ash samples were collected in northern Kyushu, Japan, which is located approximately 1200 km west-southwest (WSW) of the Fukushima nuclear power plant, from April 2006 to March 2007 and from March 2011 to October 2011.  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ , and  $^{228}\text{Ac}$  were identified in the ashes before the accident (~February 2011) and  $^{134}\text{Cs}$  was identified along with these eight nuclides in the ashes after the accident (March 2011–). A sequential extraction procedure based on a modified Tessier method with added water extraction was used for 1st fly ash sampled in August 2011 because the highest activity concentrations of  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  were observed for this sample. The speciation of radioactive nuclides in the fly ash was achieved by  $\gamma$ -ray spectrometry and powder X-ray diffractometry for the extraction residues. Little variation was observed in the distribution of the chemical forms of  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in 1st fly ash of municipal solid waste; one half of  $^{134}\text{Cs}$  existed as water soluble salts and the other half as carbonate compounds, whereas 75% of  $^{137}\text{Cs}$  existed as water soluble salts with the remainder as carbonates (10%) and sulfides (15%). These results show that 88% of the total radioactive Cs existed in water soluble and ion extractive forms and might be at risk for elution and diffusion with rain and wind.

(Received August 31, 2012; Accepted October 31, 2012; Published January 10, 2013)

## Introduction

The amount of municipal solid wastes (MSW), which is generated from daily life and office activity and consists of paper, garbage, saw dust, and small metallic objects (*i.e.*, staples), still continues to increase. Most of these wastes are incinerated, resulting in the increased production of ashes (MSWI-ashes). Incinerator ashes are classified as cinder (also called bottom ash) and soot (also called fly ash), and both types of ashes are ultimately sent to landfills. A part of the fly ash is recycled into raw materials used for cement. However, fly ash contains large amounts of hazardous heavy metals<sup>1,2</sup> and dioxins,<sup>3</sup> because these materials are volatilized during the incineration process and enriched on the surface of the fly ash particles. Therefore, fly ash is categorized as a “specially controlled industrial waste” under Japanese law<sup>4</sup> and the concentration of hazardous materials in the ash and leachate from disposal sites are strictly controlled. In Japan, a certification is provided by the Environment Agency of Japan as Notification No. 13,<sup>5</sup> and in the U. S., acid digestion with  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  and  $\text{HF}$  is often accepted for ash samples.<sup>6</sup> Consequently, these materials are analyzed using various methods, such as X-ray fluorescence analysis (XRF),<sup>1,2</sup> instrumental neutron activation analysis (INAA),<sup>7,8</sup> atomic absorption spectrometry (AAS),<sup>9</sup> inductively coupled plasma atomic emission

spectrometry (ICP-AES),<sup>10</sup> and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).<sup>11</sup> In addition, in recent years, radon emissions from ash disposal sites<sup>12</sup> and recycled materials<sup>13</sup> have become a problem. Radon is an inert gas produced by the decay of Ra isotopes and taken into the lungs by breathing. Because Rn emits an alpha particle when it decays, it is a risk factor for lung cancer due to internal exposure of alpha-rays.<sup>14</sup> Hence, it is important to measure the radioactive nuclides including Rn isotopes, their parents nuclides and decay products as well as to determine other hazardous materials. In addition,  $^{40}\text{K}$  was also determined together with other natural nuclides for the estimation of internal exposure from  $^{40}\text{K}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{238}\text{U}$ .<sup>15</sup> In fact, the chemical and physical characteristics of fly ash have been analyzed in a number of cases. Studies have been done, for example, on the leaching characteristics of thermal power plant fly ash in Turkey,<sup>16</sup> the activity concentrations in surface soil for the fly ash disposal site in Poland,<sup>12</sup> the specific activity of building materials incorporating fly ash in Greece,<sup>17</sup> and Rn concentrations at three different fly ash depots in Croatia.<sup>18</sup> In addition, the radioactive nuclides in natural materials, which could be a source of MSW, such as soy, sugar, mint, and mate tea;<sup>19</sup> wood and its incinerator ash;<sup>20</sup> paper;<sup>21</sup> and sugar cane and its straw<sup>22</sup> have also been measured.

On March 11, 2011, the Fukushima nuclear power plant was damaged by the Great East Japan Earthquake and Tsunami. Subsequently, a large amount of radioactive fission products of  $^{235}\text{U}$  in the fuel rods was released into the environment. This disaster was assigned as a “Level 7” incident on the International Nuclear Event Scale (INES), which is on the same level as the

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ukihana@meiji.ac.jp

“Chernobyl accident” that occurred in April 1986. The radionuclide contamination caused by the diffusion of radioactive nuclides attracted significant interest around the world directly after the accident and in particular, when it was reported that drinking water, marine water, food, and soils were contaminated by  $^{131}\text{I}$  and radioactive Cs. In addition, high concentrations of  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  were also detected in the incinerator ashes of the combusted MSW and sewage sludge. Following the accident, the Japanese Government established 100000 Bq/kg as the activity concentration limit for radioactive cesium in the incinerator ashes of MSW that were destined for landfill. In this study, the radioactive nuclides in the incinerator ash of the MSW were determined by  $\gamma$ -ray spectrometry and their concentrations were monitored. In particular, for 1st fly ash sampled after the accident, a speciation of the radioactive nuclides was performed *via* sequential extraction using an improved Tessier method<sup>23</sup> and powder X-ray diffractometry (XRD).

## Experimental

### Apparatus

The activity concentrations of the radioactive nuclides in the incinerator ashes were determined by direct  $\gamma$ -ray spectrometry using a well-shielded  $\gamma$ -ray spectrometer. The spectrometer contained a p-type high purity Ge/coaxial-type semiconductor detector (Princeton Gamma-Tech. IGP10200,  $\gamma$ -PGT Inc.) surrounded by a 100-mm thick lead shield, with an additional 5 mm of oxygen-free Cu and 5 mm of acrylic resin to reduce the exposure to cosmic radiation and X-rays. This detector was cooled with liquid  $\text{N}_2$  and coupled to an amplifier (FP-6300B, Aptec Engineer Ltd.) and multichannel analyzer (MCARD, Aptec Engineer Ltd.). The detector bias was operated with 2000 V. The efficiency curve was drawn with a  $^{152}\text{Eu}$  standard source (25 mm $\phi$  and 6.0 mm h), which was issued by the Japan Radioisotope Association, and correlation factor of the curve was 0.998. The standard source was set 5 cm away from the Ge-detector in consideration of the coincidence sum effect from  $^{152}\text{Eu}$  standard. The intercept corresponding to the detection efficiency of the efficiency curve was corrected using the intensity of the 1461 keV  $\gamma$ -ray emitted from  $^{40}\text{K}$  in KCl, and the efficiency curve was in validation with standard soil materials (JSAC 0471). As a result, the calculated activities of  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , and  $^{137}\text{Cs}$  with the curve corresponded closely with those of the reference activities.

$^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , and  $^{137}\text{Cs}$  were determined *via* their  $\gamma$ -rays (1460, 605, and 667 keV, respectively), whereas  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , and  $^{228}\text{Th}$  were measured *via* the  $\gamma$ -rays of their daughter products  $^{214}\text{Pb}$  (351 keV),  $^{228}\text{Ac}$  (911 keV), and  $^{212}\text{Pb}$  (238 keV), respectively. Although,  $^{134}\text{Cs}$  also emits 765 keV  $\gamma$ -ray, this peak was not used for the determination because the efficiencies with two standards were identical and 796 keV  $\gamma$ -ray emitted from  $^{228}\text{Ac}$  overlapped on the peak of  $^{134}\text{Cs}$ . The counting uncertainties in the measurements are 2.6% ( $^{40}\text{K}$ ), 16% ( $^{134}\text{Cs}$ ), 12% ( $^{137}\text{Cs}$ ), 19% ( $^{226}\text{Ra}$ ), 15% ( $^{228}\text{Ra}$ ), and 7.5% ( $^{228}\text{Th}$ ), respectively.

An X-ray diffractometer equipped with a Cu X-ray tube (Rint TTR-III, Rigaku) was operated at 15 kW, with a tube voltage of 50 kV and tube current of 300 mA. A Bragg-Brentano focusing optical system was used for the qualitative analysis and the data was recorded over the  $2\theta$  range  $5^\circ - 90^\circ$ , in steps of  $0.01^\circ$  with a counting time of 0.05 s for each step.

All samples were dried in a hot air rapid drying oven (DSE-113, Isuzu Seisakusho Co. Ltd., Japan) and weighed using a micro balance (AB204-S, Mettler Toledo).

### Incinerator ashes of municipal solid wastes

The incinerator bottom ashes and fly ashes of MSW were collected in northern Kyushu, Japan, which is located approximately 1200 km WSW of the Fukushima nuclear power plant ( $129^\circ 06' \text{ E}$ ,  $32^\circ 56' \text{ N}$ , 87 m of elevation, and a distance of 280 m from the nearest shore of the Pacific Ocean), from April 2006 to March 2007 and from March 2011 to October 2011. In the plant, the soot was collected on the first filter, and then the acidic gases including  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_x$ , and  $\text{SO}_x$  neutralized with a spray of slaked lime suspension collected on a bag filter. The soot in the first step was called 1st fly ash, and the material collected in the second step was 2nd fly ash. The bottom ash consisted of the generated cinder, which was cooled by water.

### Sample preparation

Approximately 15 g of incinerator ashes were placed in 24.3 cm<sup>3</sup> tin containers (inner diameter, 5.3 cm; height, 1.1 cm). The containers were made gas tight by sealing with an epoxy resin glue and stored for at least three weeks in order to allow radioactive equilibrium among  $^{226}\text{Ra}$  and its daughters.<sup>24</sup> These measurement samples were set away from the Ge-detector to prevent considering the coincidence sum effect. The  $\gamma$ -rays were measured for 48 h.

The solid samples used for XRD were ground with porcelain mortar and pestle for 10 min. The ground samples were then placed in an aluminum sample holder that had an 18 mm  $\times$  20 mm  $\times$  1.5 mm cuboid window on a glass plate. Powder paper was then placed over the powder and the powder was finger-pressed for 1 min.

### Speciation of radioactive nuclides

All solid samples were dried at  $110^\circ\text{C}$  for a period of 24 h in the drying oven.

The Tessier method<sup>23</sup> was applied for the speciation of the radioactive nuclides in the MSWI 1st fly ash. This method is often used for the speciation of heavy metals in soil and sediment samples, and the fractions are classified into six phases; namely, ion exchangeable fraction, carbonate bound fraction, Fe-Mn oxide fraction, bound to organic matter fraction, residual fraction, and extraction residue using appropriate extraction reagents. The Tessier method and related techniques, including additive water soluble extraction, have also been used for the speciation of trace metals in fly ash.<sup>25,26</sup> The extraction method used in this study included the following steps.

(i) *Water soluble step.* One-hundred milliliters of deionized water were added to 10 g of the 1st fly ash sample, and the mixture was agitated for 6 h at room temperature. The sample was then separated from the residue and extracts by filtration, and the extraction residue was dried at  $110^\circ\text{C}$  for at least 24 h and then weighed. Six specimens were prepared and used one at a time for the subsequent extraction/ $\gamma$ -ray measurements.

(ii) *Ion exchangeable step.* Five residues from step (i) were leached for 1 h at room temperature with continuous agitation using 80 mL of 1 M magnesium chloride.

(iii) *Carbonate bound step.* One mol per liter of sodium acetate and acetic acid solution with an adjusted pH of 5.0 was added to four residues from step (ii) for 5 h at room temperature in order to leach the carbonate bound materials.

(iv) *Free oxide step.* The free oxide phases were extracted with 200 mL of 25% (v/v) acetic acid containing 0.83 g of  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  at  $96^\circ\text{C}$  for 5 h.

(v) *Sulfide bound step.* The solid phase remaining after step (iv) was agitated in 80 mL of 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  containing 1 mL of nitric acid at room temperature for 5 h.

The solid material remaining step (v) was referred to as the

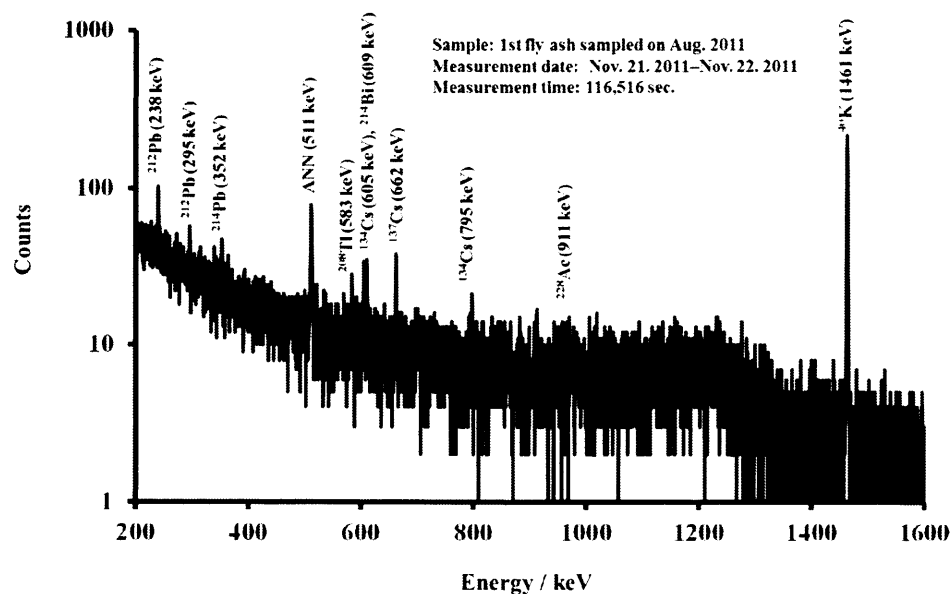


Fig. 1 Gamma-ray spectrum of 1st fly ash of MSW sampled in northern Kyushu, Japan, approximately 1200 km WSW from the Fukushima nuclear power plant in August 2011.

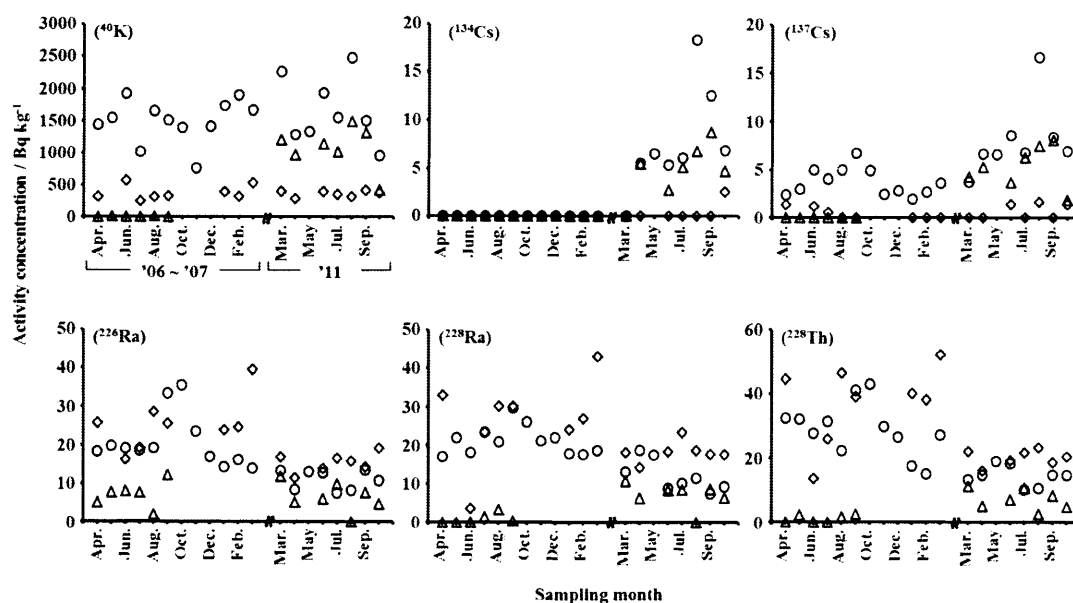


Fig. 2 Variations into activity concentrations of  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Th}$  in the incinerator ashes of MSW before and after the accident at the Fukushima nuclear power plant: ○, 1st fly ashes; △, 2nd fly ashes; ◇, bottom ashes.

“residual materials.” 1st fly ash and the five residues from extraction steps (i) – (v) were analyzed *via* powder XRD for speciation of crystalline phases and using  $\gamma$ -ray spectrometry. Approximately 4 g of the 1st fly ash and the five residues from extraction steps (i) – (v) were placed in 12.5 cm<sup>3</sup> tin containers (inner diameter, 3.8 cm; height, 1.1 cm).

## Results and Discussion

### Radioactive nuclides in the incinerator ashes of MSW

Figure 1 shows the  $\gamma$ -ray spectrum of the 1st fly ash after the accident, and activity concentration variations are shown in Fig. 2.  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ , and  $^{228}\text{Ac}$  were identified in the spectrum of the sample collected before the accident (~February 2011), and  $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Bi}$  and  $^{228}\text{Ac}$ , with short half-lives, were also determined as  $^{226}\text{Ra}$  ( $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ),  $^{228}\text{Ra}$  ( $^{228}\text{Ac}$ ), and  $^{228}\text{Th}$  ( $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ).  $^{134}\text{Cs}$



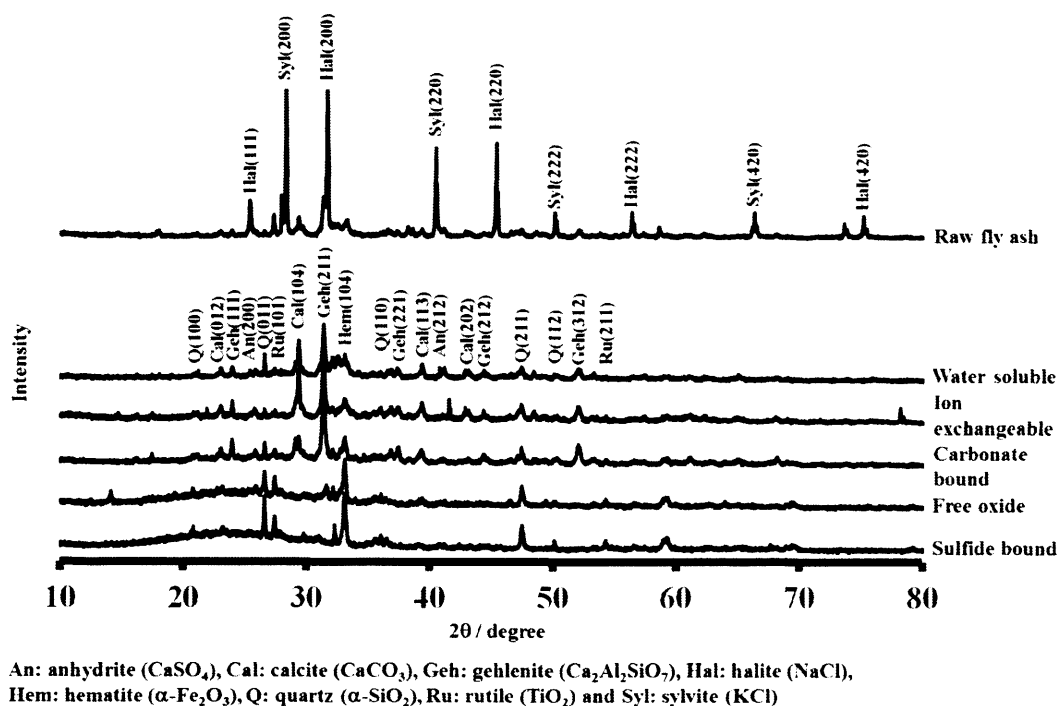


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of raw fly ash and residues obtained at each extraction step of the Tessier method for fly ash MSW sampled in northern Kyushu, Japan, in August 2011.

was identified from the samples after the accident (March 2011–).

The concentrations of  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , and  $^{137}\text{Cs}$  increased in the order 1st fly ash > 2nd fly ash > bottom ash. The vaporization points of most alkali metal compounds are lower than the combustion temperature (over  $850^\circ\text{C}$ ). These compounds were condensed and attached to the surface of the fly ash particles, whereas in the bottom ash, the concentrations of radium isotopes and  $^{228}\text{Th}$ , which originates in silicate rocks, were higher than those in the 1st and 2nd fly ash.

#### Homogeneity of 1st fly ash

Four 1st fly ash samples collected in August 2011 were pretreated following the same procedure described in the Experimental section. The concentrations of  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , and  $^{137}\text{Cs}$  were measured in order to check the homogeneity of the radioactive nuclides in the 1st fly ash. The relative standard deviation ( $n = 4$ ) of the concentrations of these nuclides were 2.5–9.5%, which is smaller than the 10–15% counting uncertainty associated with the current  $\gamma$ -ray measurements. Therefore, the distributions of  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the 1st fly ash were considered to be homogeneous.

#### Speciation of radioactive nuclides

The most dominant mass fraction (34.0 mass%) of the 1st fly ash was the water soluble fraction. The ion exchangeable phase was 3.7 mass%; carbonate bound fraction, 22.4 mass%; free oxide bound phase, 15.3 mass%; sulfide bound fraction, 8.2 mass%; and remaining residual material, 16.4 mass%, respectively.

Anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), halite ( $\text{NaCl}$ ), hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), quartz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ), rutile ( $\text{TiO}_2$ ) and sylvite ( $\text{KCl}$ ) were identified in the diffraction patterns of the incinerator fly ash, as shown in Fig. 3.

The crystalline phase in each extraction fraction was estimated on the basis of the disappearance of X-ray diffraction peaks. After the water extraction step, the halite and sylvite peaks completely disappeared, indicating that the eluted materials were probably halides. After the extraction step for ion exchangeable species, no remarkable disappearance was observed, but an unknown peak at  $78.2^\circ$  appeared in the diffraction pattern. This peak disappeared after the next extraction step for the carbonate bound species. While the calcite peaks significantly decreased with sodium acetate extraction, the calcite was not completely removed. This result is due to the higher concentration of carbonate compounds than those of the soil and sediment. After the free oxide extraction step, the remaining calcite and gehlenite disappeared and trace rutile was clearly identified in the diffraction pattern of residue. In addition, detailed observation showed gently sloping hills from  $18^\circ$  to  $35^\circ$  in the diffraction pattern of the residue after the free oxide extraction, indicating the existence of an amorphous component such as glass and/or gel in the incinerator fly ash. From the diffraction patterns of the residues for the oxide and sulfide extraction steps, aluminosilicate and amorphous phases were identified as the major phases after the completion of the entire Tessier method. In the last step, anhydrite was extracted into the sulfide bound fraction, whereas hematite, quartz, and rutile still remained in the residual fraction.

Figure 4 shows the distribution of the radioactive nuclides in the 1st fly ash of the MSW after the accident at Fukushima (sampled in August 2011).  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , and  $^{137}\text{Cs}$  existed as water soluble salts and carbonate compounds, whereas  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , and  $^{228}\text{Th}$  were stable in their free oxide form and contained in aluminosilicate.

Little variation was observed in the chemical forms of  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the MSW. One half of  $^{134}\text{Cs}$  existed as water soluble salts and the other half as carbonate compounds, whereas 75%



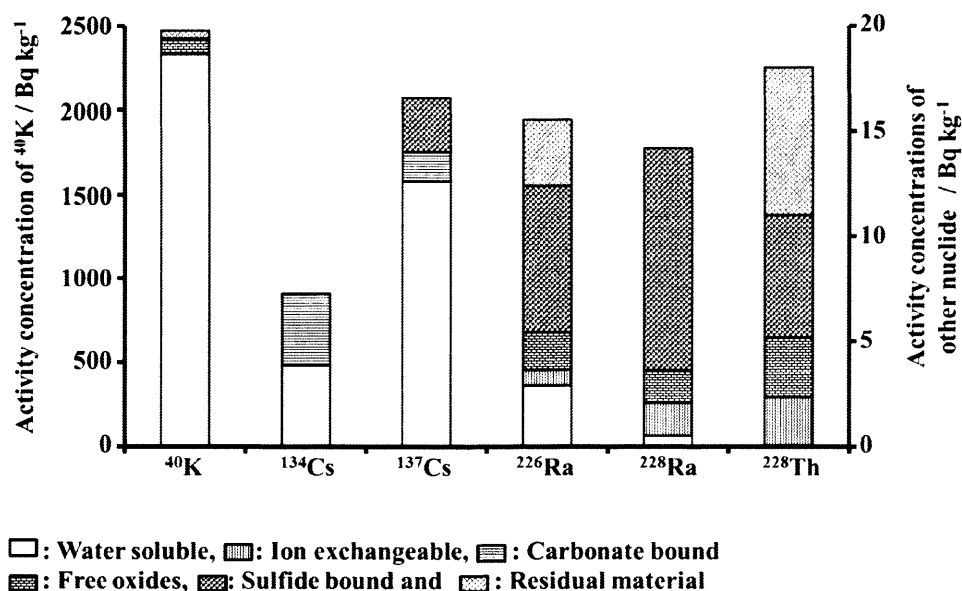


Fig. 4 Distributions of radioactive nuclides in 1st fly ash of MSW sampled in northern Kyushu, Japan, in August 2011.

of  $^{137}\text{Cs}$  existed as water soluble salts, 10% as carbonate bound material, and 15% as sulfides.

In Japan, most of the incinerator ash of MSW is sent to landfill and these ashes are thus exposed to wind and rain for long periods. Typically, the pH of rainwater is approximately 5.6, which is similar to the pH of the sodium acetate/acetic acid extraction medium used in this study. Therefore, these results suggest that 88% of the total radioactive cesium existed in water soluble and ion extractive forms and might be at risk for elution and diffusion due to exposure to rain and wind.

#### Mass balance of sequential extraction

In general, the eluted materials are determined with the Tessier method and other extraction techniques by using a liquid reagent; however, in this study, the residues were measured in order to determine the distribution of the nuclides. Therefore, mass balance verification of the water soluble fraction was attempted because there was no contamination from any reagents. The material mass of both extract and residue were obtained. However, only the concentrations of  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , and  $^{137}\text{Cs}$  were determined because the peaks for these nuclides were detected in both materials.

Water extraction was achieved using 15 g of the 1st fly ash. After separation, 2 mL of conc.  $\text{HNO}_3$  was added to the extraction in order to prevent adsorption to the glass beaker, and the solution was recrystallized on an evaporating dish. The precipitate was dried for 24 h in an oven ( $110^\circ\text{C}$ ) and then the dried sample was stored in a tin container.

The calculated results for the weight and activity concentrations of the raw fly ash, extraction residue, and precipitate are shown in Table 1. As observed from the table, there is little difference between the activity of the raw ash and sum of the activities of the materials for each nuclide after extraction. In addition, the weight of the raw ash was nearly equal to the sum of the extraction materials; therefore, no contamination or loss of fly ash occurred during the extraction.

Table 1 Mass balances between residue and extract in water soluble fraction

	Weight/g	$^{134}\text{Cs}/\text{Bq}$	$^{137}\text{Cs}/\text{Bq}$	$^{40}\text{K}/\text{Bq}$
Residue (R)	10.0869	33	52	1600
Extract (E)	5.4903	54	140	31100
R + E	15.5772 (102)	87 (124)	190 (86)	32700 (94)
Raw ash	15.2994	70	220	34700

( ): Ratio to Raw ash/%

#### Conclusion

$^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , and  $^{228}\text{Th}$  existed in the incinerator ashes of the municipal solid wastes both before and after the accident at the Fukushima nuclear power plant, whereas  $^{134}\text{Cs}$  was only detected in samples collected after the accident. In four 1st fly ash samples collected in August 2011, the distributions of  $^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , and  $^{137}\text{Cs}$  were considered to be homogeneous, because the relative standard deviation ( $n = 4$ ) of these nuclides was 2.5–9.5%, which is smaller than the 10–15% counting uncertainty associated with current  $\gamma$ -ray measurements. Anhydrite, calcite, gehlenite, halite, hematite, quartz, rutile, and sylvite were identified in the diffraction patterns of the incinerator fly ash. The crystalline phase in each extraction fraction was estimated, and the eluted materials after water extraction were determined to probably be halides. Calcite was not completely extracted in the carbonate phase because of the higher concentration of carbonate compounds than those of the soil and sediments. In the free oxide step, the remaining calcite and gehlenite were eluted and trace rutile and an amorphous phase were clearly identified. In the last step, anhydrite was extracted, whereas hematite, quartz, and rutile still remained in the residual fraction.

$^{40}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , and  $^{137}\text{Cs}$  existed as water soluble salts and carbonate compounds, whereas  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , and  $^{228}\text{Th}$  were stable in their free oxide forms and were contained in the aluminosilicate. In addition, little variation in the chemical

forms of  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the 1st fly ash of the MSW were observed.

In Japan, most of the incinerator ash of MSW is sent to landfill and these ashes are thus exposed to wind and pH 5.6 rainwater for long periods. As a result, 88% of the total radioactive cesium might be at risk for elution and diffusion due to exposure to rain and wind.

### Acknowledgements

The authors are grateful to Dr. Hiroyuki Toda for the helpful discussions and advice.

### References

1. A. Ohbuchi, M. Kitano, and T. Nakamura, *X-Ray Spectrom.*, **2008**, *37*, 237.
2. A. Ohbuchi, J. Sakamoto, M. Kitano, and T. Nakamura, *X-Ray Spectrom.*, **2008**, *37*, 544.
3. H. Huang and A. Buekens, *Chemosphere*, **1995**, *31*, 4099.
4. Japan, Ministry of the Environment Government, **1970**, Waste Management and Public Cleansing Law.
5. Notification No.13 of Environment Agency of Japan, **1973**, February 17.
6. Method 3050B, "Acid digestion of sediments, sludges, and soils", **1996**, U. S. Environmental Protection Agency (USEPA).
7. J. J. Rowe and E. Steinnes, *Talanta*, **1977**, *24*, 433.
8. S. Suzuki and S. Hirai, *Bunseki Kagaku*, **1982**, *31*, 443.
9. Z. Mester, M. Angelone, C. Brunori, C. Crenisini, H. Muntau, and R. Morabito, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, *395*, 157.
10. S. J. Huang, C. Y. Chang, D. T. Mui, F. C. Chang, M. Y. Lee, and C. F. Wang, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *149*, 180.
11. A. K. Das, R. Chakraborty, M. de la Guardia, M. C. Cervera, and D. Goswami, *Talanta*, **2001**, *54*, 975.
12. E. M. Bem, H. Bem, and P. Wiczorkowski, *Sci. Total Environ.*, **1998**, *220*, 215.
13. K. Kovler, *Constr. Build. Mater.*, **2009**, *23*, 246.
14. D. M. Bonotto and L. Caprioglio, *Appl. Radiat. Isot.*, **2002**, *57*, 931.
15. O. B. Flores, A. M. Estrada, R. R. Suárez, J. T. Zerquera, and A. H. Pérez, *J. Environ. Radioact.*, **2008**, *99*, 1834.
16. A. Baba and A. Kaya, *J. Environ. Manag.*, **2004**, *73*, 199.
17. H. Papaefthymiou and O. Gouseti, *Radiat. Meas.*, **2008**, *43*, 1453.
18. I. Lovrencic, D. Barisic, V. Orescanin, and S. Lulic, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **2007**, *263*, 186.
19. V. Scheibel and C. R. Appoloni, *J. Food Compos. Anal.*, **2007**, *20*, 650.
20. L. Högbom and H. Ö. Nohrstedt, *Sci. Total Environ.*, **2001**, *280*, 133.
21. A. Kobashi, *Appl. Radiat. Isot.*, **2001**, *55*, 327.
22. F. T. da Conceição, D. M. Bonotto, J. R. Jiménez-Rueda, and J. A. F. Roveda, *Appl. Radiat. Isot.*, **2009**, *67*, 1114.
23. A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson, *Anal. Chem.*, **1979**, *51*, 844.
24. K. Nagai, E. Hashimoto, and J. Sato, *Radioisotopes*, **2006**, *55*, 567.
25. A. Funatsuki, M. Takaoka, D. Kokubu, K. Oshita, and N. Takeda, *Bunseki Kagaku*, **2010**, *59*, 801.
26. M. Takaoka, K. Kuramoto, N. Takeda, and K. Fujiwara, *Doboku Gakkai Ronbunshuu*, **2001**, *685*, 79.

(別 刷)

# 分 析 化 学

(Bunseki Kagaku)

日 本 分 析 化 学 会

The Japan Society for Analytical Chemistry

報 文

## 都市ごみ焼却飛灰中の放射性核種のモニタリングと 模擬焼却飛灰溶出液中 Cs の黒ボク土への吸着

岩鼻 雄基<sup>1</sup>, 小池 裕也<sup>1</sup>, 中村 利廣<sup>R 1</sup>

2012年に九州北部で採集した都市ごみ焼却飛灰中の放射性核種を月別に測定した。また、焼却灰の埋立てを想定して、改定13号試験による放射性Csの溶出試験を行った。溶出した放射性Csが埋立て地周辺の土壌へ保持されるか否かを知るために、安定Cs<sup>+</sup>を用いて火山灰風化土壌（黒ボク土）のCs吸着能を求めた。放射性核種のモニタリングの結果、焼却飛灰中の放射能濃度は、福島第一原子力発電所事故前と同程度であった。また<sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs比は1を下回ったが、事故以前から存在する<sup>137</sup>Csを減じてから減衰補正するとその比は $1.11 \pm 0.10$ となった。改定13号試験を行ったところ、焼却飛灰中の<sup>137</sup>Csの溶出率は40%であり、その溶出液を模した溶液を黒ボク土に吸着させたところ、Cs<sup>+</sup>の初期濃度が $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ 以上で吸着率は90%以上であった。さらに飛灰溶出液や雨水を想定した5種類の溶液を用いて脱着試験を行ったところ、Cs<sup>+</sup>の脱着率は1~4%で、ほとんど溶け出さなかった。したがって、黒ボク土は埋立て地からの放射性Cs漏出を抑止する効果をもつことが明らかになった。

### 1 緒 言

都市ごみ焼却飛灰は、排ガス中に含まれていた低沸点の重金属化合物やダイオキシン、排ガス中和剤由来の塩基性化合物を多量に含んでいるので、環境への負荷が大きく、特別管理産業廃棄物に指定されている<sup>1)</sup>。その大部分は国の定めた処理を経て埋め立てられるが、近年では無機系材料としての再利用も試みられている。埋立て処分、再利用のいずれの場合でも都市ごみ焼却灰中の元素組成や化学形態を知ったうえで適切な管理を行うことが重要である。現在まで、都市ごみ焼却飛灰中の有害物質の定量<sup>2)~4)</sup>や結晶相の分析<sup>5)</sup>は盛んに行われている。焼却灰を埋め立てる場合は、塩基性化合物や重金属類が溶出して埋立て地周辺の土壌や水を汚染することが懸念されている。溶出試験は、このような埋立て後の焼却灰の環境影響を把握し、適切な処理が行われているか否かを判定する手法で、各国でその方法が定められている<sup>6)</sup>。日本では廃棄物から発生する有害物質の公共用水への汚染を管理し、溶出量を規制することを目的として、環境庁告示第13号試験が1973年に定められている。この13号試験は新たに溶出手法の一部に改定が加えられ、改定13号試験として2013年6月1日から施行された。

2011年3月に発生した東日本大地震とそれに伴う津波で

福島第一原子力発電所事故がおこった。この事故後、広範囲に放射能汚染が発生した。2011年8月、日本政府は焼却灰埋立て処分場の跡地の利用制限による一般公衆の被ばく防止や作業者の被ばく対策、放射性Csによる公共用水域や地下水の汚染防止及び長期的な管理を行うことを目的として、焼却灰中の放射性Cs放射能濃度を $8000 \text{ Bq kg}^{-1}$ 以下とする方針を示した<sup>7)</sup>。都市ごみ焼却灰中の放射性物質の分析はあまり行われておらず、Iwahanaら<sup>8)</sup>の焼却飛灰中の放射性物質の化学形態別分析の例があるのみである。ここでは焼却飛灰中の放射性Csが水によって容易に溶出することが明らかにされている。したがって、焼却飛灰を埋め立てて処分した場合、適切な前処理が施されていないと雨水や地下水との接触により、処分場近辺が放射性Csで汚染されてしまう可能性も考えられる。また、前出の方針<sup>7)</sup>では $8000 \sim 100000 \text{ Bq kg}^{-1}$ の焼却灰は一時保管することが望ましいとされている。侵入水の接触・溶出を抑制するための焼却灰のセメント固化、雨水の侵入を防止する透水性の低い隔離層や、溶出液を吸着する中間<sup>ふく</sup>覆土を含めた土壌層の設置といった厳重な対策を施すことで埋立て処分が可能であるとしている。土壌や土質材料を重金属類の吸着剤として利用する研究は以前から行われていて、例えば金谷ら<sup>9)</sup>は浸出液中のZn, Cd, Pbを覆土に吸着させる際に浸出液のpHが吸着に与える影響を調査し、酸性から弱塩基性領域で重金属の吸着量が増加することを見いだした。溶液中の放射性Csを土質材料に吸着させる研究も行われている。石川ら<sup>10)</sup>は種々の水田土壌を<sup>137</sup>Csの吸着剤と

<sup>R</sup> E-mail: toshina@meiji.ac.jp

<sup>1</sup> 明治大学理工学部応用化学科: 214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1

して用いて、 $^{137}\text{Cs}$ の吸着量が土壌中のIllite含有量や粘土含有量・全炭素含有量・土壌pHから計算される係数と良好な相関が得られたと報告している。しかしながら、都市ごみ焼却灰溶出液のような $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ を高濃度に含む塩基性溶液下でCsを吸着させた報告はいまだない。

この論文では、まず2012年1月から12月に採取した焼却飛灰中の放射性Csを含めた放射性核種の放射能濃度を定量した。また焼却飛灰に対して改定13号試験を行い、飛灰からの放射性Csの溶出量を求めた。さらに溶出した放射性Csが埋立て地周囲に拡散するおそれがあることから、安定Csを添加した焼却飛灰模擬溶出液と黒ボク土を用いて $\text{Cs}^+$ の吸着及び脱着試験を行い、黒ボク土に $\text{Cs}^+$ を保持することができるかどうかを調べた。

## 2 実験

### 2.1 都市ごみ焼却飛灰

都市ごみ焼却飛灰は九州北部の中小規模の都市ごみ焼却場で2012年1月から12月に採取したものをを用いた。一般のごみ焼却場で発生する焼却飛灰は、ばいじんと、焼却時に発生した排ガスと消石灰との反応生成物を同時に捕集している。今回分析対象にした焼却場では飛灰を2段階のバグフィルターで捕集していて、発生したばいじんのみを最初のフィルターで捕集し（第一飛灰）、その後、排ガス中に消石灰を噴霧して中和し、生成した塩類と最初のフィルターを通過したばいじんを次のフィルターで捕集している（第二飛灰）。この研究では放射性Cs濃度が高かった<sup>8)</sup>第一飛灰を用いて試験した。

### 2.2 黒ボク土

黒ボク土は火山灰を母材とする風化土壌で、有機腐植物質に富んだ黒色土壌である。日本では広範囲に分布し、主に耕作地に用いられていて粘土に比べて透水性が高い<sup>11)</sup>。この実験で用いた黒ボク土は2013年4月に神奈川県川崎市明治大学生田校舎内で土壌の表層5cmの部分の採取したものから水ひ法で精製した。まず1日風乾させた黒ボク土約300gを3Lビーカーに入れ、脱イオン水1.5Lを注ぎ1日静置した。この液体をガラス棒で混合してから30分間放置し、上澄み液をデカンテーションで除去した。残った土を1日風乾してから、目開き250 $\mu\text{m}$ のステンレス製ふるいを通過したものを黒ボク土として吸着実験に用いた。水ひ後の黒ボク土は石英と斜長石を含む火山灰風化黒ボク土と呼ばれるものである。また、変水位法で測定したこの黒ボク土の透水係数 $k_{15}$ は15.0 $^{\circ}\text{C}$ で $1.97 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ であった。

### 2.3 試薬

塩化セシウム、水酸化ナトリウム、硝酸は純正化学製の

特級試薬を、塩化カリウムは関東化学製の特級試薬を用いた。脱イオン水は栗田工業製デミエースDX-15型カートリッジ純水器で、超純水は日本ミリポア製Milli-Qで精製したもの（比抵抗18.2 M $\Omega$  m）をそれぞれ用いた。

雨水は神奈川県川崎市の明治大学生田校舎第2校舎D館横（35 $^{\circ}$ 36'N, 139 $^{\circ}$ 31'E）で採取した。雨水試料はブリキ製コンテナ（直径、10.2 cm; 高さ、4.3 cm）を複数用いて1.5 h採取した。雨水のうち、半分は汙過してから脱着操作とpH測定に用い、残りの半分は汉過せずにそのまま用いた。

### 2.4 装置

ガンマ線はPrinceton Gamma Tech Inc. 製の高純度Ge半導体検出器IGC-10200を備えたガンマ線スペクトロメーターで測定した。日本アイソトープ協会発行の401タイプ $^{152}\text{Eu}$ 標準線源で装置のエネルギーを校正し、JSAC 0471放射能分析用土壌標準物質（日本分析化学会製）で検出効率曲線を作成した。数え落しやサム効果を抑制するために標準線源を検出器から5 cm離して測定した。さらに、測定容器に合わせて密に充填したKCl中の $^{40}\text{K}$ を測定して検出効率を補正した。

原子吸光光度分析装置はAnalytik Jena AAS ZEEnit 600Sに固体用オートサンプラーAnalytik Jena SSA 61Zを組み合わせたものをを用いた。光源は浜松ホトニクス製Cs中空陰極ランプを、キャリアー不活性ガスにはArを用いた。乾燥温度90 $\sim$ 110 $^{\circ}\text{C}$ 、70 s、灰化温度700 $^{\circ}\text{C}$ 、20 s、原子化温度1900 $^{\circ}\text{C}$ 、4 sで原子化し、積分吸光度を測定した。CsClを溶解して1000 mg L $^{-1}$ 溶液を調製し、この溶液を10, 20, 50, 100, 200, 500 mg L $^{-1}$ になるように希釈して検量線作成用溶液にした。この溶液は0.13 M硝酸酸性にしてある。また、マトリクスマッチングと検量線の直線性を向上<sup>12)</sup>させるため、測定時に検量線作成用溶液10  $\mu\text{L}$ に対してマトリクスマッチング用溶液10  $\mu\text{L}$ を添加した。この溶液は、都市ごみ焼却飛灰の溶出液を想定し、脱イオン水100 mLにKCl 1.00 gとNaOH 0.60 gを加えたものである（pH 12.9、以降模擬溶出液と呼ぶ）。作成した検量線は $\text{Cs}^+$ が0 $\sim$ 2.0 ngの間で良好な直線性を示し、検量線から求めた検出下限（3 $\sigma$ ,  $n = 10$ ）は0.02 ngであった。相関係数は $r = 1.00$ だった。

改定13号試験の振とう操作にはAdvantec TBK602DA恒温振とう槽を用いた。

遠心分離機はHitachi H/imac CT 4iを用いた。

雨水のpH測定はHoriba pHメーターF-52を用いた。

### 2.5 改定13号試験

改定13号試験には新たに振とう方法や汉過方法が指定されていて、誤差を低減させている。改定13号試験では液



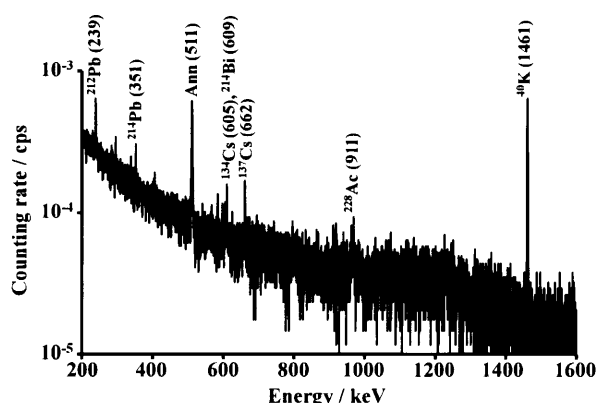


Fig. 1 Gamma-ray spectrum of incinerator fly ash of municipal solid waste sampled at Northern Kyushu, Japan

量を 500 mL 以上使用して溶出試験を行っているが、汙過やその後の手順が煩雑になるため、この実験では溶出液量を 150 mL にした。そのほかの条件は改定 13 号試験に従った。

250 mL 三角フラスコ中の超純水 150 mL に、都市ごみ焼却飛灰 15.0 g を 10 mg まで秤量してから加え、恒温振とう槽で 25 °C、6 h 水平振とうで溶出操作を行った。振とう幅 5.0 cm、振とう速度 200 回  $\text{min}^{-1}$  である。3000 rpm で遠心分離後、孔径 0.5  $\mu\text{m}$  の親水性 PTFE メンブランフィルター (Advantec 製) で汙過し、溶出液に濃硝酸 5.0 mL を加えてからテフロン皿上で蒸発乾固した。乾固物と遠心分離後の残渣はそれぞれオープンで 100 °C で 24 h 乾燥してから質量を測定した。

## 2.6 ガンマ線スペクトロメトリー

焼却灰試料 3.00 g を 0.1 mg まで正確に秤量し、ブリキ製コンテナ (内径、3.8 cm; 高さ、1.1 cm) に密に充填し、周囲をエポキシ樹脂接着剤で密封した。 $^{222}\text{Rn}$ – $^{218}\text{Po}$  間が放射平衡に達するまで 3 週間以上放置してから測定に供した。溶出液乾固物、溶出残渣も焼却灰試料と同様に測定した。

## 2.7 模擬 13 号試験溶出液中の安定 $\text{Cs}^+$ の黒ボク土への吸着

30 mL ポリプロピレン製ボトルに黒ボク土 0.200 g を 0.1 mg まで正確にわけとり、模擬溶出液 20.0 mL を加えたものに、 $\text{Cs}^+$  の初期濃度が 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000, 10000, 20000, 50000  $\mu\text{g L}^{-1}$  となるように  $\text{CsCl}$  溶液を添加した。マグネチックスターラーで 20 °C、5.5 h 攪拌後、3000 rpm、30 min で遠心分離した。遠心分離後の上澄み液を 10  $\mu\text{L}$  マイクロピペットでわけ取って原子吸光光度分析に供

した。 $\text{Cs}^+$  の初期濃度が 2000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  以上の溶液の場合は測定前に 10 ~ 100 倍に定容希釈した。測定は各濃度につき 3 回ずつ行った。

## 2.8 $\text{Cs}^+$ 吸着黒ボク土からの $\text{Cs}^+$ の脱着

黒ボク土 1.00 g に  $\text{Cs}^+$  濃度が 1000, 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$  の模擬溶出液 100 mL を加えて 2.7 と同様の条件で  $\text{Cs}^+$  を吸着させた。遠心分離後の黒ボク土を 110 °C、24 h で乾燥してから脱着実験に用いた。脱着用溶液には脱イオン水と  $\text{Cs}^+$  無添加模擬溶出液、弱い酸性雨を想定した 0.1 M 酢酸–酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 5.0、以降は酢酸緩衝液と呼ぶ)、雨水試料 (pH 6.85, 24.3 °C) を用いた。0.1 mg まで秤量した黒ボク土 0.200 g と脱着溶液 20.0 mL で 2.7 と同様の条件で脱着操作を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 都市ごみ焼却飛灰中の放射性核種のモニタリング

2011 年 3 月の福島第一原子力発電所事故以来、放射性 Cs の測定例は多く、多くの場所・種々の物質中で検出されている。2012 年に採集された焼却飛灰のガンマ線スペクトルを Fig. 1 に、この試料中の放射性 Cs の放射能濃度の年間の変化を Fig. 2 に示す。都市ごみ焼却飛灰中からは  $^{40}\text{K}$ 、 $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{212}\text{Pb}$ 、 $^{214}\text{Pb}$ 、 $^{214}\text{Bi}$  を検出した。また  $^{228}\text{Ac}$  が同定できた焼却灰もいくつかあった。各核種の放射能濃度を焼却灰が採取された日に減衰補正したところ  $^{40}\text{K}$ 、445 ~ 2600 Bq  $\text{kg}^{-1}$ ;  $^{134}\text{Cs}$ 、0 ~ 14.4 Bq  $\text{kg}^{-1}$ ;  $^{137}\text{Cs}$ 、4.23 ~ 19.9 Bq  $\text{kg}^{-1}$ ;  $^{226}\text{Ra}$ 、8.29 ~ 21.7 Bq  $\text{kg}^{-1}$ ;  $^{228}\text{Ra}$ 、0 ~ 50.1 Bq  $\text{kg}^{-1}$ ;  $^{228}\text{Th}$ 、10.7 ~ 33.3 Bq  $\text{kg}^{-1}$  の値を得た。放射能濃度は大きく変化していた。同一焼却場であっても、廃棄物の性状が日によって異なることで、採取した日時で焼却灰中の鉛濃度が異なること<sup>13)</sup>が報告されていて、焼却飛灰中の放射性核種でも同様の変動が起こる可能性もあるものと考えられる。また、2012 年の焼却飛灰中の放射能濃度を、同じ焼却場で 2006、2007、2011 年に採取された焼却飛灰の放射能濃度<sup>8)</sup>と比べたところ、天然放射性核種 ( $^{40}\text{K}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Th}$ ) の放射能濃度レベルは事故前の 2006 ~ 2011 年と同程度であった。 $^{134}\text{Cs}$  は原発事故前 (~ 2011 年 2 月) と事故直後の 2011 年 3 月は検出されなかったが、2011 年 4 月以降検出されるようになった。このときの  $^{134}\text{Cs}$  放射能濃度は 2.1 ~ 7.3 Bq  $\text{kg}^{-1}$  であった。2012 年の試料では  $^{134}\text{Cs}$  は 12 か月中 8 か月の試料で検出されなかったが、検出できた場合の放射能濃度は 4.04 ~ 14.4 Bq  $\text{kg}^{-1}$  であった。一方、 $^{137}\text{Cs}$  の放射能濃度は、事故前は 2.0 ~ 6.7 Bq  $\text{kg}^{-1}$ 、2011 年 3 ~ 12 月は 6.6 ~ 16.6 Bq  $\text{kg}^{-1}$  であった。今回の測定で得た  $^{137}\text{Cs}$  放射能濃度は 2011 年 3 ~ 12 月の放射能濃度の範囲内であった。また、この焼却飛灰中の放射性 Cs 濃度は 8000 Bq  $\text{kg}^{-1}$  を下回っていて、一般廃棄物として埋め立てるこ

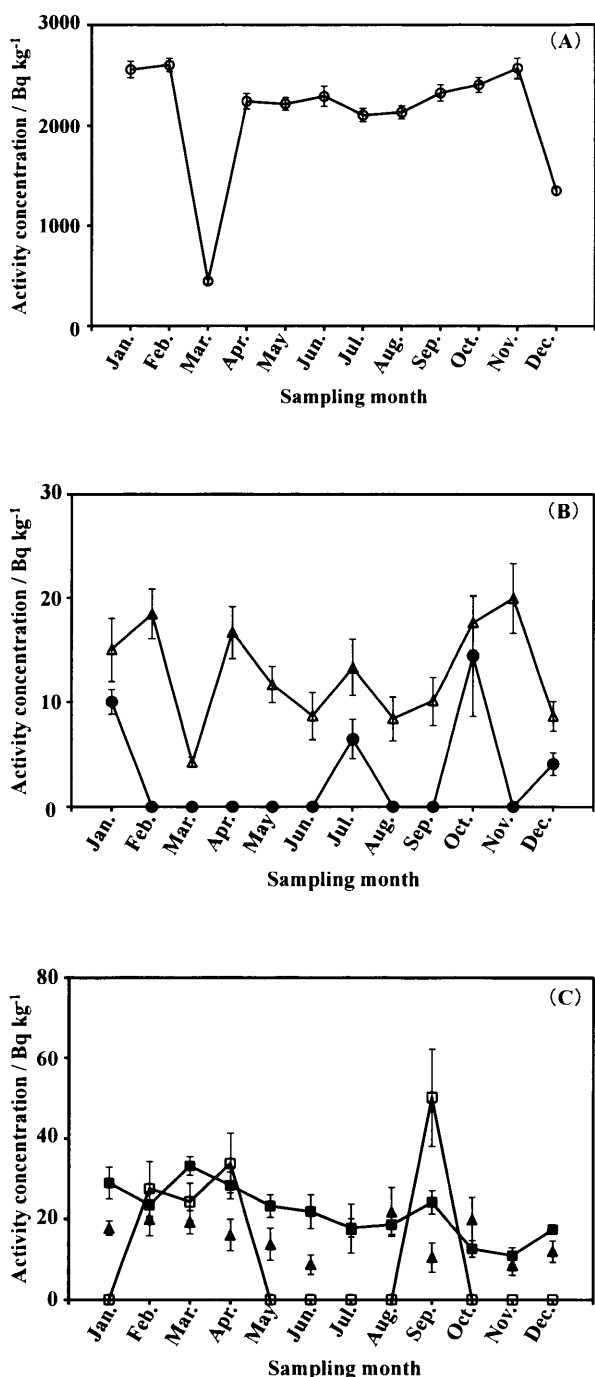


Fig. 2 Monthly variations of radioactive nuclides in incinerator fly ash of municipal solid waste sampled in 2012

(A) <sup>40</sup>K (○); (B) <sup>134</sup>Cs (●) and <sup>137</sup>Cs (△); (C) <sup>226</sup>Ra (▲), <sup>228</sup>Ra (□) and <sup>228</sup>Th (■).

とが可能である。さらに、今回検出した <sup>134</sup>Cs と <sup>137</sup>Cs が原発事故由来かどうかを調べるために <sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs 放射能比を求めた。このときの焼却飛灰の <sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs 放射能比は  $0.81 \pm 0.07$  (4 か月分) であった。また、事故前から存在する

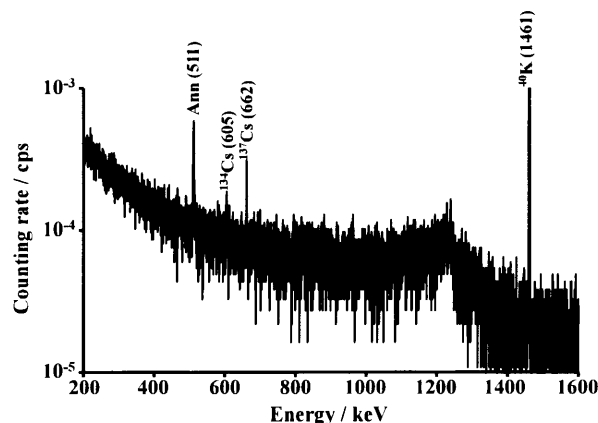


Fig. 3 Gamma-ray spectrum of dried salt for a fly ash eluate sampled at January, 2012, after a modified No. 13 elution test

<sup>137</sup>Cs の影響を補正するため、2006 年 7, 10, 12 月、2007 年 1 月の <sup>137</sup>Cs 放射能<sup>8)</sup>をそれぞれ差し引いてから、2011 年 3 月 15 日に合わせて <sup>134</sup>Cs と <sup>137</sup>Cs の放射能濃度を減衰補正すると<sup>14)</sup>、その比は  $1.11 \pm 0.10$  になり、依然として福島第一原子力発電所事故の影響下にあることが分かる。

### 3・2 改定 13 号試験による放射性 Cs の溶出

改定 13 号試験で溶出した放射性 Cs と <sup>40</sup>K の溶出量を算出した。焼却飛灰は 15.0 g 当たり 2.16 ~ 5.89 g、平均 4.06 g の質量減を示した。このときの溶出液乾固物のガンマ線スペクトルを Fig. 3 に示す。溶出液からは <sup>40</sup>K, <sup>134</sup>Cs, <sup>137</sup>Cs のみが検出できた。<sup>134</sup>Cs は 1 月のみ検出した。溶出率は <sup>40</sup>K は 45.6 ~ 59.0 % で平均 51.1 %, <sup>137</sup>Cs は 34.4 ~ 52.0 % で平均 39.9 % であった。この溶出率をもとに溶出液中 <sup>137</sup>Cs の放射能濃度を試算したところ、<sup>137</sup>Cs を 8000 Bq kg<sup>-1</sup> 含む焼却飛灰 1 kg を脱イオン水 10 L で溶出した場合の <sup>137</sup>Cs の放射能濃度は 275 ~ 416 Bq L<sup>-1</sup> となる。

### 3・3 安定 Cs の黒ボク土への吸着と黒ボク土からの脱着

安定 Cs<sup>+</sup> を含む模擬溶出液と黒ボク土を用いて吸着等温線を作成したところ、得られた関係線は Freundlich 式での近似が可能であった。吸着等温線を Fig. 4 に示す。このときの Freundlich 式は  $q^* = 1.459 \times 10^{-3} C^*{}^{1.977}$  で、相関係数  $r = 0.976$  であった。また、Cs<sup>+</sup> の初期濃度の対数を横軸に、黒ボク土への吸着率を縦軸にプロットしたものを Fig. 5 に示す。溶液中の Cs<sup>+</sup> 初期濃度が 100 μg L<sup>-1</sup> で 48 % の吸着率を示した。Cs<sup>+</sup> 初期濃度が高くなるにしたがって吸着率は増加し 5000 μg L<sup>-1</sup> で 90 % に到った。

また、脱イオン水と Cs<sup>+</sup> 無添加模擬溶出液、酢酸緩衝溶液、雨水試料を用いて、黒ボク土に吸着した Cs<sup>+</sup> の脱着 (脱着回数  $n = 1$ ) を試みた。脱着率を Table 1 に示す。Cs<sup>+</sup>

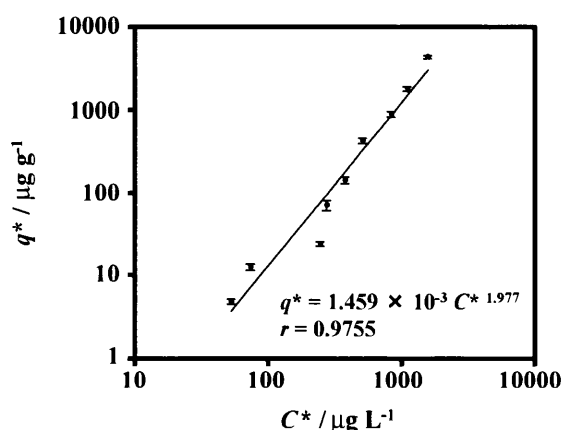


Fig. 4 Freundlich plot of the adsorption isotherm for  $\text{Cs}^+$  in a simulated eluate on andosol

の初期濃度  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  で脱着溶媒に脱イオン水を用いた場合と、酢酸緩衝液を用いた場合  $\text{Cs}^+$  の脱着が認められた。しかし、脱着率は1～4 % で、黒ボク土に吸着した  $\text{Cs}^+$  の大部分は溶出しなかった。この実験で用いた黒ボク土は焼却飛灰から溶出した  $\text{Cs}^+$  を吸着し、雨水や焼却飛灰浸出液によって脱着しないことが明らかである。実験で用いた黒ボク土は、環境省が定める管理型埋立て地の隔離層（厚さ 30 cm）<sup>7)</sup> として用いた場合、焼却灰から溶出した放射性 Cs は隔離層に留まり、埋立て地外へ拡散する可能性が低くなる可能性がある。

#### 4 結 言

2012 年に月ごとに採取された焼却飛灰中の放射性 Cs を含めた放射性核種の放射能濃度を定量した。焼却飛灰中の放射能濃度を事故以前・事故直後と比較したところ、どの核種でも放射能濃度レベルに変化は見られなかった。また、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  放射能比を計算すると  $0.81 \pm 0.07$  で、事故前の  $^{137}\text{Cs}$  放射能を減じた後に減衰補正すると  $1.11 \pm 0.10$  となり、事故以前から存在しているバックグラウンドレベルの  $^{137}\text{Cs}$  の影響を受けている。

改定 13 号試験では飛灰 15.0 g のうち 2.16～5.89 g、平均 4.06 g が溶出し、溶出液からは  $^{10}\text{K}$ 、 $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  が検出されたが、 $^{134}\text{Cs}$  は 1 月の試料からのみ検出された。改定 13 号試験で溶出した焼却飛灰中  $^{137}\text{Cs}$  は 34.4～52.0 % で平均 39.9 % であった。

$\text{Cs}^+$  の吸着及び脱着実験から黒ボク土は吸着した水溶性  $\text{Cs}^+$  をある程度保持する能力を持ち、焼却飛灰から溶出した放射性セシウムの埋立て地外への拡散抑止効果が期待できる。

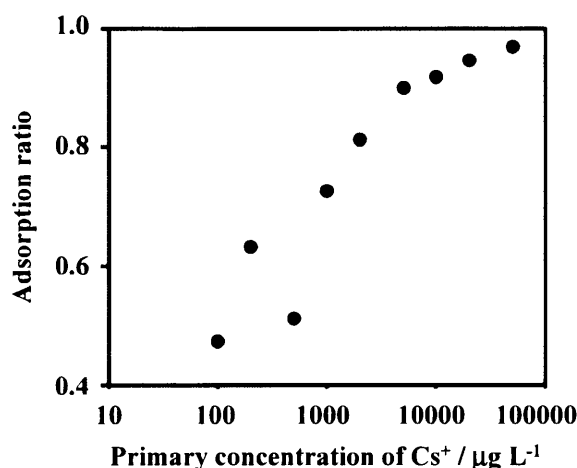


Fig. 5 Variation in the adsorption ratio of  $\text{Cs}^+$  in a simulated eluate with primary concentration of  $\text{Cs}^+$  in the solvent

Table 1 Desorption ratio (%) of  $\text{Cs}^+$  from andosol ( $n = 1$ )

Desorption solvent	Concentration of $\text{Cs}^+$ / $\mu\text{g L}^{-1}$	
	1000	2000
Deionized water	1.3	—
Acetate buffer (pH 5.0) <sup>a)</sup>	3.4	3.6
$\text{Cs}^+$ -free simulated eluate <sup>b)</sup>	—	—
Raw rain water (pH 6.85)	No data	—
Filtrated rain water (pH 6.85)	No data	—

—: Not desorbed. a) 0.1 M sodium acetate-acetic acid buffer solution (pH 5.0). b) Aqueous solution of 1.00 g of KCl and 0.60 g of NaOH in 100 mL deionized water.

#### 文 献

- 1) 岩田聖子, 皆本和亮, 藤森英治, 千葉光一, 原口紘 丞: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 837 (2001).
- 2) 大淵敦司, 北野 大, 中村利廣: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 249 (2009).
- 3) Z. Mester, M. Angelone, C. Brunori, C. Crenisini, H. Muntau, R. Morabito: *Anal. Chim. Acta*, **35**, 157 (1999).
- 4) J. J. Rowe, E. Steinnes: *Talanta*, **24**, 433 (1977).
- 5) A. Ohbuchi, M. Kitano, T. Nakamura: *X-Ray Spectrom.*, **37**, 237 (2008).
- 6) 酒井伸一, 水谷 聡, 高月 紘: 廃棄物学会誌, **7**, 383 (1996).
- 7) 環境省: 8,000 Bq/kg を超え 100,000 Bq/kg 以下の焼却灰等の処分方法に関する方針について (2013), available from <<http://www.env.go.jp/jishin/attach/no110831001.pdf>>. (accessed 2013-9-26).
- 8) Y. Iwahana, A. Ohbuchi, Y. Koike, M. Kitano, T. Nakamura: *Anal. Sci.*, **29**, 61 (2013).



- 9) 金谷 健, 天野 猛, 寺島 泰: 環境技術, **23**, 216 (1994).  
10) 石川奈緒, 内田滋夫, 田上恵子: *Radioisotopes*, **56**, 519 (2007).  
11) 庄子貞雄: 化学と生物, **22**, 242 (1984).  
12) 三浦和代, 山本和子, 米谷 明, 白崎俊浩: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **62**, 37 (2013).  
13) 貴田晶子: 廃棄物学会誌, **11**, 417 (2000).  
14) A. Ioannidou, E. Giannakaki, M. Manolopoulou, S. Stoulos, E. Vagen, C. Papastefanou, L. Gini, S. Manenti, F. Groppi: *Atmos. Environ.*, **75**, 163 (2013).

## Monitoring of Radioactive Nuclides in Incinerator Fly Ash and Adsorption of Cs in Simulated and Actual Eluate of the Fly Ash onto Clay and Soil

Yuki IWAHANA<sup>1</sup>, Yuya KOIKE<sup>1</sup> and Toshihiro NAKAMURA<sup>R 1</sup>

<sup>R</sup> E-mail: toshina@meiji.ac.jp

<sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, Meiji University, 1-1-1, Higashimita, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 214-8571

(Received July 16, 2014; Accepted September 9, 2014)

Radioactive nuclides in the incinerator fly ash of municipal solid waste was determined and monitored. For leaching radioactive Cs from incinerating fly ash in reclaimed land, a modified No. 13 elution test and adsorption with stable Cs onto andosol were performed. The activity concentration of radioactive nuclides in incinerator fly ash was constant within the range of the activity concentration before the accident at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station. The  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  activity concentration ratio was almost equal to 1, corresponding to  $^{137}\text{Cs}$  existing in environment before the accident. 40 % of  $^{137}\text{Cs}$  in incinerator fly ash eluted with the modified No. 13 elution test, and adsorption ratio of  $\text{Cs}^+$  onto the andosol showed 90 % as being the primary concentration was equal to or more than  $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ . In addition, the desorption results used for 5 types of solvent showed that desorption ratio of adsorbed  $\text{Cs}^+$  from the soil was 3.6 % at the maximum. Hence, it is anticipated that using a soil that is similar in composition to the andosol suppresses the leaching out of radioactive Cs from reclaimed land.

**Keywords:** incinerator fly ash; modified notification No. 13 elution test; radioactive Cs; andosol; Cs adsorption.



*Speciation of the radioactive nuclides in  
incinerator fly ash of municipal solid waste  
using sequential extractions*

**Yuki Iwahana, Atsushi Ohbuchi, Yuya  
Koike, Masaru Kitano & Toshihiro  
Nakamura**

**Journal of Material Cycles and Waste  
Management**


Official Journal of the Japan Society of  
Material Cycles and Waste Management  
(JSMCWM) and the Korea Society of  
Waste Management (KSWM)


ISSN 1438-4957

J Mater Cycles Waste Manag  
DOI 10.1007/s10163-015-0408-5



Journal of  
**Material  
Cycles  
and Waste  
Management**

 Springer

 Springer



# Speciation of the radioactive nuclides in incinerator fly ash of municipal solid waste using sequential extractions

Yuki Iwahana<sup>1</sup> · Atsushi Ohbuchi<sup>1</sup> · Yuya Koike<sup>1</sup> · Masaru Kitano<sup>1</sup> · Toshihiro Nakamura<sup>1</sup>

Received: 28 November 2013 / Accepted: 11 June 2015  
© Springer Japan 2015

**Abstract** The radioactive nuclides in the incinerator fly ashes from municipal solid waste sampled in June 2006 were analyzed with  $\gamma$ -ray spectrometry. The incinerator ashes were collected in northern Kyushu, Japan. Potassium-40,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Th}$  were identified and quantified in the  $\gamma$ -ray spectra of fly ash. Gamma-ray spectrometry was combined with a modified sequential extraction procedure based on the Tessier method used for the analysis of radioactive nuclides in fly ash. The crystalline phases and the elemental composition of fly ash were determined by using powder X-ray diffractometry and X-ray fluorescence spectrometry. After sequential extraction, most of  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$  and part of  $^{210}\text{Pb}$  mainly existed as water-soluble salts, while  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Th}$  were enriched in the residual material of fly ash, especially depending on basicity (Ca/Si ratio) of MSW. Although,  $^{210}\text{Pb}$  and stable Pb are isotopes of each other, the distribution of  $^{210}\text{Pb}$  is different from that of stable Pb. The differences in the chemical states of  $^{210}\text{Pb}$  and stable Pb might result from their distinct origins;  $^{210}\text{Pb}$  originates from the decay of  $^{222}\text{Rn}$  and is associated with aerosols, whereas stable Pb is mainly derived from relatively inert chemical forms.

**Keywords** Incinerator fly ash · Sequential extraction ·  $\gamma$ -Ray spectrometry · X-ray analyses · Pb isotopes

## Introduction

Municipal solid wastes (MSW) generated from residential and business sectors are incinerated, resulting in increased ash production. Incinerator ashes are classified as cinder (so-called bottom ash) and soot (so-called fly ash). Both types are ultimately sent to landfills, and a portion of fly ash is sometimes recycled into raw materials for cement. However, fly ash contains large amounts of hazardous heavy metals [1, 2] and dioxins [3] and is, therefore, categorized as a “specially controlled general and industrial waste” under Japanese law. The concentration of hazardous materials in the ash and the leachate from disposal sites is strictly controlled. Consequently, these materials are analyzed using various instruments. For example, Ohbuchi et al. determined 13 major and five minor components in alkali-washed fly ash from MSW by X-ray fluorescence analysis [1, 2] and measured the crystalline phase in the ash using powder X-ray diffractometry [1]. In recent years, Rn emission from ash disposal sites in Poland [4] and recycled materials in Europe [5] has become a problem. Rn is an inert gas produced by the decay of Ra isotopes and can be inhaled into the lungs. Because Rn and its progeny emit alpha particles, it is a risk factor for lung cancer due to internal  $\alpha$ -particle exposure [6]. Hence, it is important to measure the radioactive nuclides, including Rn, in wastes and to determine the presence of other hazardous materials present. The chemical and physical characteristics of fly ash have been analyzed in previous studies. The leaching characteristics of fly ash from a thermal power plant in Turkey [7], specific activity in the surface soil at a fly ash disposal site in Poland [4], specific activity of building materials incorporating fly ash in Greece [8], and Rn concentrations at three different fly ash depots in Croatia have been investigated [9]. Moreover,

✉ Yuki Iwahana  
ukihana@meiji.ac.jp

<sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, Meiji University, 1-1-1 Higashimita, Tama, Kawasaki, Kanagawa 214-8571, Japan

radioactive nuclides in natural materials, which can become components of MSW, have been measured. For instance, Scheibel and Appoloni reported the specific activity of  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{232}\text{Th}$  in soy and its bran, sugar, mint, and mate tea, and their concentrations corresponded to those reported in previous studies [10]. In a similar study, Högbom and Nohrstedt determined the specific activity of  $^{137}\text{Cs}$  in coniferous wood and its incinerator ash for landfills [11]. The study showed that the application of wood ash contaminated with  $^{137}\text{Cs}$  did not significantly increase  $^{137}\text{Cs}$  radioactivity within a biological system. Furthermore, Kobashi determined the radioactivity of  $^{137}\text{Cs}$  in printed pages and book covers issued during the 1960s in Japan [12].

On March 11, 2011, Fukushima Daiichi nuclear power plant (Fukushima NPP) was damaged by the Great East Japan Earthquake and Tsunami. Subsequently, fission products from the fuel rods were released into the environment. Radiation contamination occurred, and it was broadcasted that high concentrations of  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  were detected in the incinerator ashes of combusted MSW and sewage sludge by general mass media. Following this broadcast, the Japanese government set  $8000 \text{ Bq kg}^{-1}$  as the specific activity limit for total radioactive Cs in MSW incinerator ash (MSWI ash) destined for the landfills. This limit was set to satisfy the annual radiation dose for public health, and incinerator ash with levels under the limit can be placed in landfills as general waste. Determination and speciation of radioactive nuclides in MSWI ashes sampled after Fukushima NPP accident have been performed by the authors [13]. In the previous paper, it was mainly described about diffusion effect of solubility of radioactive Cs on surrounding environment of disposal site.

The purpose of the study is to determine the activity concentrations of radioactive nuclides in MSWI fly ash collected before the Fukushima NPP accident and estimate the chemical forms of these nuclides. To achieve this goal,  $\gamma$ -ray spectrometry and a modified Tessier method [14] were used for speciation. A crystalline phase and elemental analyses were carried out using PXRD and XRF in order to evaluate the eluted materials. The relation among chemical formation of radioactive nuclides in the fly ash and basicity (Ca/Si ratio), Cl contents or combustion temperature of MSW was also discussed. These results regarding the associations among the eluted nuclides, elements, and minerals will not only be useful for the estimation the influence of the Fukushima NPP accident on municipal solid waste management but also future appropriate management of incinerator fly ash, e.g., prediction of radiation contamination at an ash disposal site.

## Materials and methods

### MSWI ash samples

The MSWI fly ash was collected in northern Kyushu, Japan ( $129^{\circ}06'\text{E}$ ,  $32^{\circ}56'\text{N}$ , 87 m above sea level, 280 m from the nearest shore of the Sea of Genkai) in June 2006. Combustion capacity of the plant is 40 ton/day with two stoker furnaces in the plant, where ordinary MSW is combusted. Generally, the soot and acidic gas, including HCl,  $\text{NO}_x$ , and  $\text{SO}_x$  produced in the incineration process are neutralized with a spray of slaked lime suspension collected on a bag filter. However, the plant used in this study collected materials in two steps. Only the soot was collected using the 1st filter, and the neutralization and trapping of the sprayed compounds occurred on the 2nd bag filter. The soot in the first step was called 1st fly ash, and the material collected in the second step was called 2nd fly ash. The bottom ash consisted of cinder, which was cooled with water. Only the 1st fly ash was used in this study, because this ash is the primary product of incineration and has never been affected by external contamination. Moreover, the adequate amount of the ash used in each process was sampled from about 1 kg of the fly ash with a few times of conical quartering.

### Sample preparation

All of the solid samples were dried at  $110^{\circ}\text{C}$ , over 24 h in a DSE-113 hot air rapid drying oven (Isuzu Seisakusho Co. Ltd, Japan).

For fly ash samples and extraction residues, approximately 20 g of solid sample was placed in  $63.6 \text{ cm}^3$  tin containers (6.9 cm inner diameter and 1.7 cm height) and weighed. The containers were made gas-tight by sealing with an epoxy resin adhesive, and they were stored for at least 3 weeks to achieve radioactive equilibrium of  $^{226}\text{Ra}$  and its short-lived daughters. The sealing procedure was completely able to avoid radon gas escaping from container [15]. Then, the  $\gamma$ -rays were measured for 72 h.

For the extracts from the modified Tessier method, an approximately 300 mL liquid sample was placed in a  $351 \text{ cm}^3$  tin container (10.2 cm inner diameter and 4.3 cm height) with an applied epoxy resin adhesive to protect the container from acid corrosion. The containers were made gas-tight in the same manner as that used for the solid sample containers. The  $\gamma$ -rays were measured for 168 h.

Sample preparation for XRD analysis was as follows: 2 g of fly ash and extraction residues were ground for 20 min using a grinder with an agate mortar and pestle (Ishikawa Kojo. Co. Ltd.). After pulverizing, the samples were loaded into an aluminum sample holder that had an  $18 \times 20 \times 1.5 \text{ mm}^3$  rectangular window on a glass plate.

For the XRF analyses, fly ash and extraction residues were ground using a ball mill with a 500 cm<sup>3</sup> agate pot and 36 agate balls (P-6, Fritsch GmbH) at 300 rpm for 60 min to prevent micro-absorption, and they were dried at 100 °C for 24 h. Samples of 1.1 g were molded into a polyvinyl chloride ring (18 mm inner diameter and 7 mm thick) and pressed at 200 kgf cm<sup>-2</sup> for 1 min using a hydraulic presser powder press machine (P-18; Riken Keiki Co. Ltd.), with two hardened steel dice (68.2 mm diameter and 10.2 mm thick). The resulting powder briquettes were wrapped in paraffin paper and stored in a desiccator prior to XRF analysis. Extracts of 50 µl were immobilized on XRF analysis filter paper (Micro carry, Rigaku Co. Ltd.) and then dried in the open atmosphere for 24 h prior to XRF analysis. The uncertainty of this method using Ultra carry was validated by Tateishi et al. [16].

### Speciation of MSWI 1st fly ash

The Tessier method was applied to determine the speciation of radioactive nuclides in the MSWI 1st fly ash (RA). This method is often used for the speciation of heavy metals in soil and sediment samples, and the fractions are classified into six phases, using appropriate extraction reagents. Those six residues are as follows: ion-exchangeable, carbonate-bound, Fe–Mn oxide, bound to organic matter, residual, and extraction residue. The Tessier method was also applied to determine the speciation of <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb, <sup>228</sup>Ra and stable Pb in the soil from a uranium mine by Bunzl et al. [17]. Moreover, this method and related techniques that incorporate an additional aqueous extraction to form a water-soluble fraction have also been used for the speciation of trace metals in fly ash [18]. The Tessier extraction method was modified for this study to incorporate the following steps.

#### 1. Water-soluble step (WS)

One liter of deionized water was added to 100 g of the 1st fly ash sample, and the mixture was agitated for 6 h at room temperature. This suspension was then separated from the residue and extracts by filtration, and the extraction residue was dried at 110 °C for 24 h and weighed using a micro balance (AB204-S, Mettler Toledo). Five grams of the residue was used for the subsequent instrument analyses. Fifteen milliliters of conc. HNO<sub>3</sub> was added to the extract to prevent adsorption onto the glass beaker. This solution was analyzed by  $\gamma$ -ray measurements and XRF as described in 2.4 and 2.5, respectively. The remaining residue was used for the next extraction.

#### 2. Ion-exchangeable step (IE)

The residue from step (1) was leached using 800 mL of 1 M aqueous solution of magnesium chloride for 1 h at room temperature under continuous agitation.

#### 3. Carbonate-bound step (CB)

Six hundred milliliters of 1 M sodium acetate and acetic acid (pH 5.0) buffer solution was added to the remaining residue after step (2), and the resulting solution was agitated for 5 h at room temperature to leach carbonate-bound substances.

#### 4. Free oxide step (OX)

The free oxide phase was extracted with 2 L of 25 % (v/v) acetic acid solution containing 8.3 g NH<sub>2</sub>OH•HCl at 96 °C for 5 h.

#### 5. Sulfide-bound step (SB)

The solid phase remaining after step (4) was agitated in 800 mL of 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> containing 10 mL of nitric acid at room temperature for 5 h.

The solid material remaining after step (5) was referred to as “residual material (RE)”. The extraction scheme was performed once. Samples of the 1st fly ash and residues from extraction steps (1–5) were analyzed with XRD for the speciation of the crystalline phases, XRF for major and trace elements, and  $\gamma$ -ray spectrometry for radioactive nuclides. In addition, the residues and extracts from steps (1–5) were also analyzed by XRF for major and trace elements and  $\gamma$ -ray spectrometry for radioactive nuclides.

### Gamma-ray analysis

The specific activity of the radioactive nuclides except for <sup>210</sup>Pb in the incinerator ash was determined by direct  $\gamma$ -ray spectrometry using a well-shielded  $\gamma$ -ray spectrometer. The spectrometer contained a p-type high purity Ge/coaxial-type semiconductor detector (HPGe, Canberra Inc.) surrounded by 100 mm-thick lead shield with an additional 50 mm of oxygen-free copper and 5 mm of acrylic resin to reduce the exposure to cosmic radiation and X-ray fluorescence from interactions between the  $\gamma$ -rays emitted from the sample and shield material. This detector was cooled with liquid N<sub>2</sub> and coupled to an amplifier (FP-6300B, Aptec Engineer Ltd.) and multichannel analyzer (MCARD, Aptec Engineer Ltd.). The calibration of the detection efficiency of the efficiency curve drawn with a <sup>152</sup>Eu standard source (25 mm diameter and 6.0 mm height), which was issued by the Japan Radioisotope Association, was corrected using the intensity of the 1461 keV  $\gamma$ -ray emitted from <sup>40</sup>K in KCl. The <sup>152</sup>Eu standard source was set 5 cm above the detector to avoid maximally reducing the coincidence–sum effect and escape peak counting. Validation of the efficiency curve with rock

standard material issued by Geological Survey of Japan was performed.

Potassium-40 and  $^{137}\text{Cs}$  were determined by their  $\gamma$ -rays (1461 and 667 keV, respectively), whereas  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , and  $^{228}\text{Th}$  were measured via the  $\gamma$ -rays of their daughter products  $^{214}\text{Pb}$  (351 keV),  $^{228}\text{Ac}$  (911 keV), and  $^{212}\text{Pb}$  (238 keV), respectively.

The specific activity of  $^{210}\text{Pb}$  in the incinerator ash was determined by direct  $\gamma$ -ray spectrometry using a well-shielded  $\gamma$ -ray spectrometer, a low-energy photon spectrometer (LEPS). The spectrometer contained a p-type high purity Ge semiconductor detector (Princeton Gamma-Tech. IGP310,  $\gamma$ -PGT Inc.) surrounded by 50 mm-thick lead shield with an additional 5 mm of oxygen-free copper and 5 mm of acrylic resin to reduce the exposure to cosmic radiation and X-ray fluorescence from interactions between the  $\gamma$ -rays emitted from the sample and shield material. In addition, a copper cylinder cover (127 mm diameter and 3 mm thickness) was used as the inner shield. This detector was cooled with liquid  $\text{N}_2$  and coupled to an amplifier and multichannel analyzer (MCA-48F, Laboratory Equipment). The detection efficiency of  $^{210}\text{Pb}$  was corrected using the 46.5 keV  $\gamma$ -ray from  $^{210}\text{Pb}$ , which achieved radioactive equilibrium between  $^{238}\text{U}$  in a geochemical standard sample, JG-2, issued by the Geological Survey of Japan. Gamma-ray analysis for all samples was performed once.

## X-ray analyses

An X-ray diffractometer equipped with a Cu X-ray tube (Rint 1200, Rigaku Co. Ltd.) was operated at 1.2 kW with a tube voltage of 40 kV and a tube current of 30 mA. A Bragg–Brentano focusing optical system was used for qualitative analysis, and the data were recorded over the  $2\theta$  range of  $10^\circ$ – $70^\circ$  in steps of  $0.01^\circ$  with a counting time of 0.02 s for each step.

An XRF spectrometer (Rix 3100, Rigaku Corp.) equipped with an end window 4 kW Rh X-ray tube operated at 50 kV and 80 mA was used. The power of the primary X-rays was suppressed to 50 kV and 20 mA to prevent volatilization during the Cl and Br measurements. Detectors used for this study were a scintillation counter and a gas-flow proportional counter in which PR gas (Ar 90 %,  $\text{CH}_4$  10 %) flowed at  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . The number of X-ray analysis is 1 (XRD) and 5 (XRF), respectively.

## Results and discussion

### Radioactive nuclides in the MSWI 1st fly ash

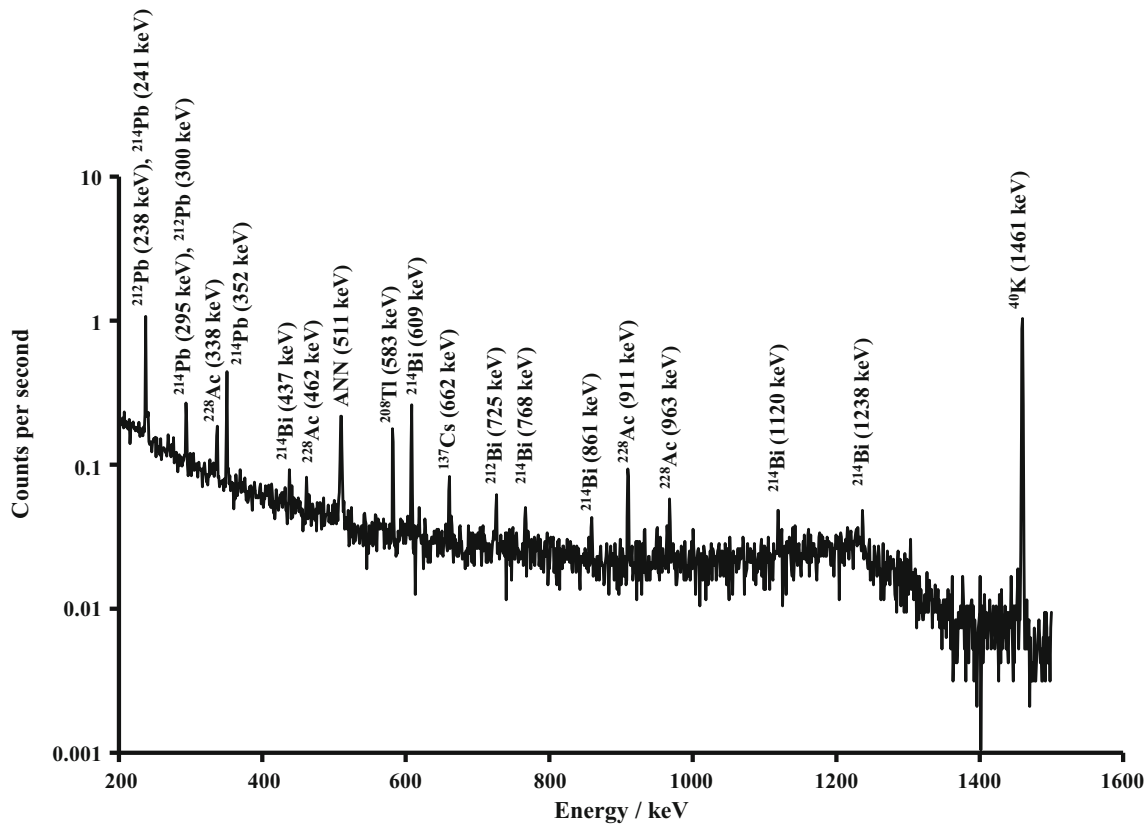
A number of activity measurements of coal fly ashes have reported but very few for MSW. For example, activity

concentrations of  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{238}\text{U}$  were determined by Bem et al. [4] and Papaefthymiou and Gouseti [8]. A  $\gamma$ -ray spectrum of the 1st fly ash using the HPGe detector is shown in Fig. 1. Eight radioactive nuclides,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ , and  $^{228}\text{Ac}$ , were identified in Fig. 1. Because  $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Bi}$  and  $^{228}\text{Ac}$  have short half-lives, these nuclides were also determined as  $^{226}\text{Ra}$  ( $^{214}\text{Pb}$  and  $^{214}\text{Bi}$ ),  $^{228}\text{Ra}$  ( $^{228}\text{Ac}$ ), and  $^{228}\text{Th}$  ( $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{212}\text{Pb}$  and  $^{212}\text{Bi}$ ). In addition,  $^{210}\text{Pb}$  was identified in the  $\gamma$ -ray spectrum of the 1st fly ash using LEPS. The activity concentrations were  $^{40}\text{K}$ ,  $1510 \pm 1.1 \text{ Bq kg}^{-1}$ ;  $^{137}\text{Cs}$ ,  $3.1 \pm 0.03 \text{ Bq kg}^{-1}$ ;  $^{210}\text{Pb}$ ,  $228 \pm 2.8 \text{ Bq kg}^{-1}$ ;  $^{226}\text{Ra}$ ,  $17.7 \pm 0.11 \text{ Bq kg}^{-1}$ ;  $^{228}\text{Ra}$ ,  $15.2 \pm 0.17 \text{ Bq kg}^{-1}$ ; and  $^{228}\text{Th}$ ,  $16.9 \pm 0.05 \text{ Bq kg}^{-1}$ , respectively. Cesium-134 was not detected in the fly ash before the Fukushima NPP accident. As compared activity concentrations obtained this study with previous works [4, 8], specific activity of  $^{40}\text{K}$  in MSWI fly ash was much higher than that in coal fly ash (maximum concentration,  $503 \text{ Bq kg}^{-1}$ ). This higher specific activity of  $^{40}\text{K}$  in MSWI fly ash was due to combustion of much kitchen wastes, which contained much alkaline metals.

### Speciation of radioactive nuclides

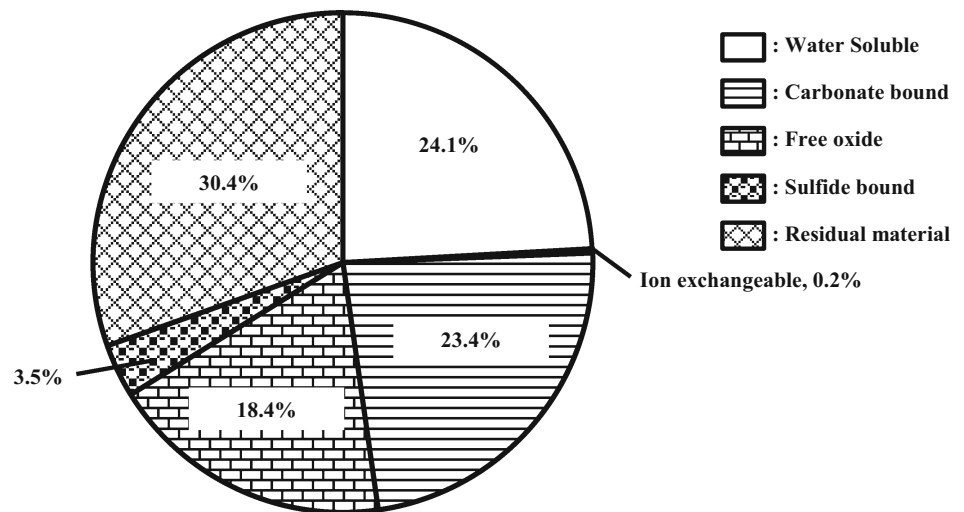
Mass distribution indicates the characteristics of fly ash, and was calculated from the weight decrease in fly ash after the modified extraction. For example, a large amount of residual materials in fly ash remain after landfilling, while hydrophilic materials in fly ash may easily spread through environmental water. The mass distribution of each fraction in the 1st fly ash from the modified Tessier method is shown in Fig. 2. In Fig. 2, the dominant fraction of the fly ash was residual materials, which occupied 30.4 mass % of the ash. For other fractions, the water-soluble fraction was 24.1 mass %; ion-exchangeable phase, 0.2 mass %; carbonate-bound fraction, 23.4 mass %; free oxide-bound phase, 18.4 mass %; and sulfide-bound fraction, 3.5 mass %.

Elution behavior could easily be evaluated from crystalline phase changes using PXRD. Tessier et al. used PXRD to analyze sediment samples to assess the selectivity of each extraction step [14]. The X-ray diffraction patterns of raw fly ash and residues from the five extraction steps are shown in Fig. 3. As shown in Fig. 3, anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ; An), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ; Cal), gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ; Geh), halite ( $\text{NaCl}$ ; Hal), hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; Hem), quartz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ; Q), rutile ( $\text{TiO}_2$ ; Ru), and sylvite ( $\text{KCl}$ ; Syl) were identified from the diffraction patterns of the raw incinerator fly ash. According to Ohbuchi et al. [1],  $\text{C}_3\text{A}$  ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) and CA ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) were detected in fly ash samples as additional minerals. However, these minerals are reactants



**Fig. 1** Gamma-ray spectrum of the 1st fly ash sampled in northern Kyushu, Japan, in June 2006

**Fig. 2** Mass distribution of the extracted fraction from 1st fly ash sampled in northern Kyushu, Japan, in June 2006

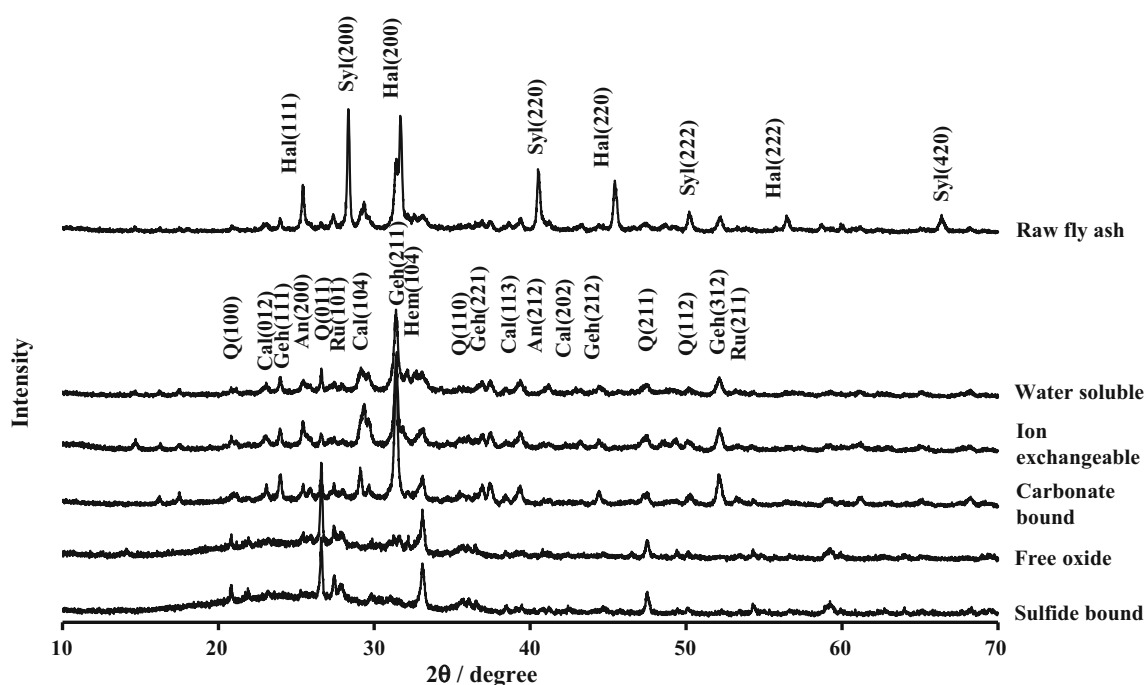


with slaked lime, and neither  $C_3A$  nor CA was detected in the ash collected before the slaked lime treatment.

Specific activity and concentration variations are important information obtained from this study. The activity concentrations of radioactive nuclides in raw ash, residues and extracts are shown in Tables 1 and 2. As mass balance of each nuclide was calculated from Tables 1 and

2, losses and contaminations of these nuclides were not observed by sequential extraction. Moreover, the distribution of the radioactive nuclides and elements in the 1st fly ash is shown in Figs. 4 and 5, respectively. Radioactive nuclides and elements in the fly ash were speciated in Figs. 4 and 5, and the detail observations of each fraction based on the results were shown in subsequent paragraphs.





**Fig. 3** X-ray diffraction patterns of raw fly ash and residues obtained from each extraction step of the Tessier method for the 1st fly ash sampled in northern Kyushu, Japan, in June 2006. *An* anhydrite, *Cal* calcite, *Hal* halite, *Hem* hematite, *Geh* gehlenite, *Q*  $\alpha$ -quartz, *Ru* rutile, *Syl* sylvite

**Table 1** Activity concentrations of radioactive nuclides in fly ash of MSW and residues obtained each extraction step of the modified Tessier method for fly ash sampled at northern Kyushu, Japan, in June 2006

Nuclides	Specific activity/Bq kg <sup>-1</sup>					
	RA	WS-r	IE-r	CB-r	OX-r	SB-r
<sup>40</sup> K	1510 (1.1)	371 (0.95)	215 (1.0)	272 (0.88)	255 (1.7)	195 (1.5)
<sup>137</sup> Cs	3.1 (0.03)	0.70 (0.04)	1.6 (0.04)	1.5 (0.04)	1.6 (0.07)	1.0 (0.05)
<sup>210</sup> Pb	228 (2.8)	201 (6.9)	213 (9.0)	233 (5.8)	122 (36)	nd
<sup>226</sup> Ra	17.7 (0.11)	22.0 (0.12)	24.0 (0.14)	31.1 (0.12)	45.7 (0.26)	46.8 (0.23)
<sup>228</sup> Ra	15.2 (0.17)	28.4 (0.20)	30.9 (0.24)	42.4 (0.22)	62.4 (0.47)	52.4 (0.38)
<sup>228</sup> Th	16.9 (0.05)	28.3 (0.05)	28.5 (0.06)	28.5 (0.06)	38.8 (0.11)	33.6 (0.10)

() counting uncertainty/Bq kg<sup>-1</sup>

nd not detected [under LD; LD =  $2.71 + 3.29\sqrt{B(1+n/2m)}$ ,  $B$  = (Gross count) – (Net count),  $n$  channel number of peak area,  $2m$  channel number of back ground area], -r residues

**Table 2** Activity concentrations of radioactive nuclides in extracts obtained each extraction step of the modified Tessier method for fly ash sampled at northern Kyushu, Japan, in June 2006

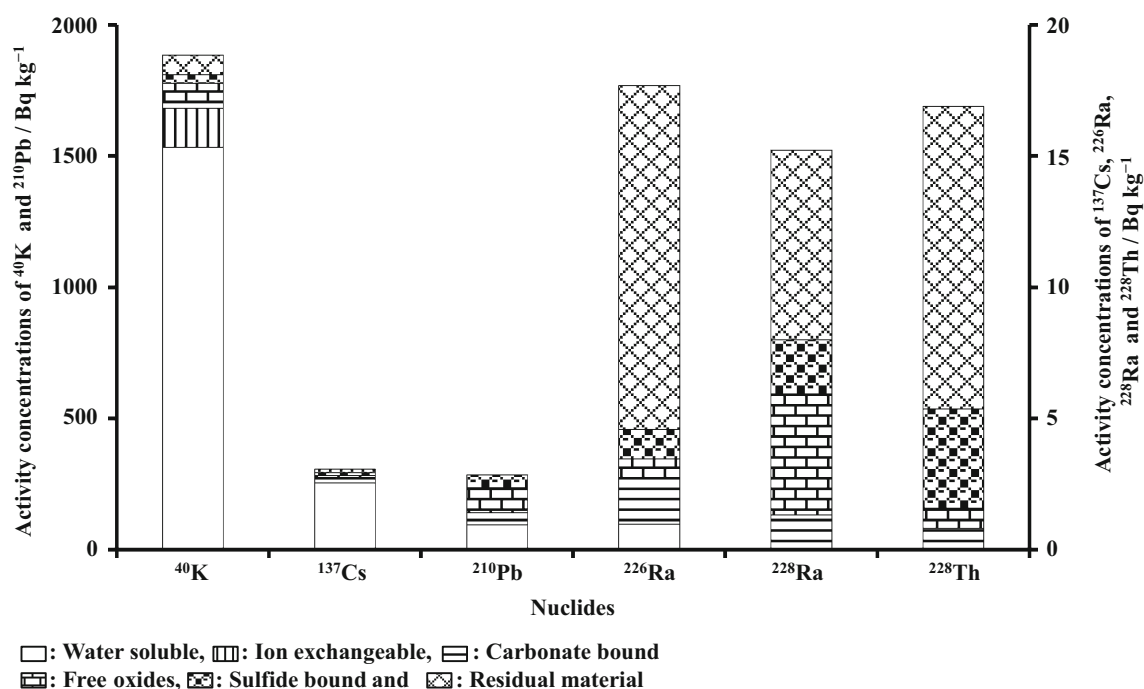
Nuclides	Specific activity/Bq L <sup>-1</sup>				
	WS-e	IE-e	CB-e	OX-e	SB-e
<sup>40</sup> K	124 (0.21)	8.41 (0.13)	2.30 (0.09)	2.81 (0.10)	1.41 (0.08)
<sup>137</sup> Cs	0.20 (0.01)	nd	nd	nd	nd
<sup>226</sup> Ra <sup>a</sup>	nd	33 (18)	nd	nd	28 (8.0)
<sup>228</sup> Ra <sup>a</sup>	1050 (41)	347 (31)	nd	58 (25)	34 (22)

() counting uncertainty/Bq kg<sup>-1</sup>

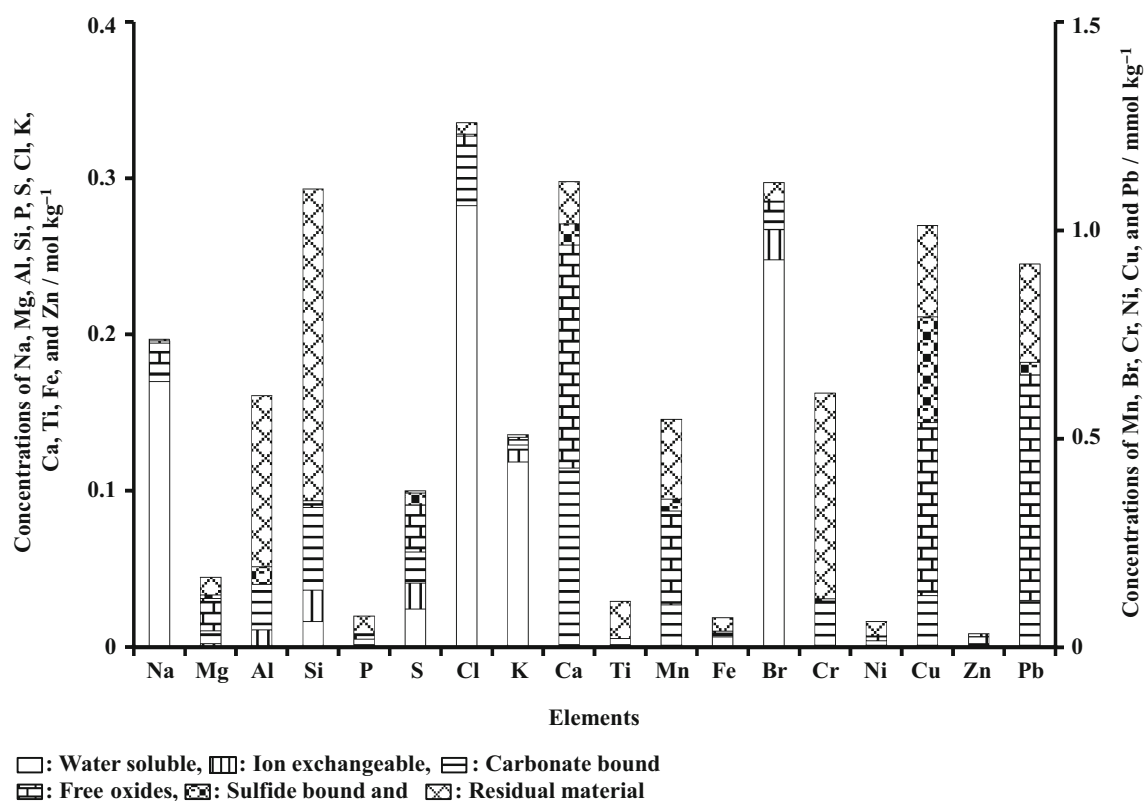
nd not detected [under LD; LD =  $2.71 + 3.29\sqrt{B(1+n/2m)}$ ,  $B$  = (Gross count) – (Net count),  $n$  channel number of peak area,  $2m$  channel number of back ground area], -e extracts

<sup>a</sup> Unit description for mBq L<sup>-1</sup>





**Fig. 4** Distributions of radioactive nuclides in the 1st fly ash sampled in northern Kyushu, Japan, in June 2006



**Fig. 5** Distributions of elements in the 1st fly ash sampled in northern Kyushu, Japan, in June 2006

Radioactive nuclide speciation can be estimated from variations in the eluted elements and crystalline phases, for example the disappearance of the diffraction peaks on the

diffraction pattern indicates that the crystalline phase was eluted. After extraction of the water-soluble phase, extremely large distribution was illustrated for alkaline metals

and halogens, corresponding to elution of halite and sylvite.

In the ion-exchangeable fraction, marginal elution of the nuclides and elements was obtained, and no remarkable peak losses in the diffraction pattern were observed, indicating that most of the ionic materials were eluted as water-soluble fractions.

In the subsequent step for the carbonate species, all types of nuclides and elements, especially Ca, were eluted. However, no remarkable mineral elution was observed in the diffraction pattern, even though Tessier et al. had reported the disappearance of dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) peaks [14]. For radioactive nuclides, approximately 10 % of  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  were dissolved, while only 1.1 % of  $^{40}\text{K}$  was extracted.

During the free oxide extraction step, calcite elution, Ca elimination from gehlenite and subsequently transformation to aluminosilicate were occurred, and trace rutile was clearly identified in the diffraction pattern of the remaining residue. Of the nuclides and elements, Ca, Mg, S, Mn, Cu, Zn, Pb,  $^{210}\text{Pb}$ , and  $^{228}\text{Ra}$  also indicated high solubility in the free oxide fraction. Tessier et al. showed that this fraction was associated with trace heavy metals and that Fe–Mn oxides had strong adsorption ability for trace metals [14]. In addition, a detailed observation showed gently sloping curves from  $18^\circ$  to  $38^\circ$  in the diffraction pattern of the residue after free oxide extraction, indicating the existence of an amorphous component such as a glass and/or gel in the incinerator fly ash. In the diffraction patterns of the residues from the free oxide and sulfide-bound extraction steps, aluminosilicate and amorphous phases were identified as the major phases remaining after the completion of the entire Tessier method. It is likely that the aluminosilicate was generated upon CaO elimination from gehlenite. Gehlenite transformation into amorphous aluminosilicate is reflected in the elemental distribution; a large amount of Ca eluted, whereas Al and Si remained in the residues.

In the last extraction step, anhydrite was extracted into the sulfide-bound fraction, corresponding to the XRF results indicating elution of Ca and S. In addition, Mg, Al, Mn, Cu, Zn,  $^{210}\text{Pb}$ , Ra isotopes, and  $^{228}\text{Th}$  were also eluted, notably the remaining  $^{210}\text{Pb}$  was completely eluted in the fraction. Very few alkali-metal nuclides were found in the sulfide-bound fraction, whereas 6 % of  $^{226}\text{Ra}$ , 13 % of  $^{228}\text{Ra}$  and 22 % of  $^{228}\text{Th}$  were dissolved in the sulfide-bound fraction.

The most dominant phase in fly ash is the residual material. The main components of the extraction residue are Al, Si, P, Ti, Cr, Fe,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Th}$ , and these components account for nearly (Fe and  $^{228}\text{Ra}$ ) or more than (other contents) 50 % for total amount of these nuclides.

The radioactive nuclides  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , and  $^{228}\text{Th}$  in residual material are the primary components in the fly ash; the ratios to total amount were  $^{226}\text{Ra}$ , 74.0 %;  $^{228}\text{Ra}$ , 47.4 %; and  $^{228}\text{Th}$ , 68.2 %; respectively. In addition, hematite, quartz, rutile, and amorphous aluminosilicate remained in the extraction residue. These minerals are the main components of silicate rock, corresponding to remaining material reported by Tessier et al. [14].

Accordingly, it is predicted that  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and a portion of  $^{210}\text{Pb}$  are easily moved to environmental water after disposal with rain. Alkaline metals easily volatilize on MSW and migrate to fly ash, when MSW which has higher basicity and/or containing higher Cl content was incinerated [19, 20]. The migration of alkaline metals is also easily occurred, when combustion in higher temperature [21, 22] and/or reductive atmosphere [21]. In contrast, silicate material addition to biomass, especially bentonite, is effective to intercept Cs volatile and migration because of decreasing to basicity [20]. Hence, it is predicted  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in MSWI fly ash have high water solubility, since MSW contains more kitchen waste (high Cl content) and less soil (high basicity) and is combusted over  $800^\circ\text{C}$  (higher temperature) for degradation of dioxins in Japan. After that, it is regarded that  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Th}$  remain semi-permanently at the disposal site and are concentrated with decrease of other components leached. Radium isotopes and  $^{228}\text{Th}$  are progenies of  $^{232}\text{Th}$  or  $^{238}\text{U}$ , which exist in the earth crust to a considerable extent. Although a few fractions of the isotopes also occurred with vertical migration and root uptake of plant, these nuclides are generally incorporated in the soil material as known [17]. Hence, it is considered the most of incorporated Ra isotopes and  $^{228}\text{Th}$  in MSWI fly ashes depend on the amount of  $\text{SiO}_2$  derived from soil mineral in MSW, since  $\text{SiO}_2$  is one of major soil minerals. Consequently, combustion of MSW with more  $\text{SiO}_2$ , i.e. low basicity MSW, may produce more RE forms of Ra isotopes and  $^{228}\text{Th}$ .

For further observation of  $^{210}\text{Pb}$ , the distribution of  $^{210}\text{Pb}$  is different from that of stable Pb, being isotope of  $^{210}\text{Pb}$ . It is generally known that  $^{210}\text{Pb}$  associated with surface to pre-existing aerosol is a progeny of  $^{222}\text{Rn}$ . Then, the dominant fraction of  $^{210}\text{Pb}$  in aerosol may be existed in SB [23]. According to Takaoka et al. [18], stable Pb in fly ash mainly existed as OX, and the considered chemical form was  $\text{PbO}_2$ . Bunzl et al. [17] had reported, distribution of stable Pb and  $^{210}\text{Pb}$  was different in the soil, and an effect of additional deposited  $^{210}\text{Pb}$  on stable Pb in the soil was negligible. Based on the regards, the distribution difference might result from their distinct origins;  $^{210}\text{Pb}$  originates from the decay of  $^{222}\text{Rn}$  and is associated with aerosols, whereas stable Pb is mainly derived from stable chemical forms.

## Conclusions

Potassium-40,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ , and  $^{228}\text{Ac}$  were identified in the 1st fly ash, and  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , and  $^{228}\text{Th}$  were also found. The most dominant mass fraction obtained after completing each extraction step of the modified Tessier method was that of the residual materials, which accounted for 30.4 mass % of the ash. Anhydrite, calcite, gehlenite, halite, hematite, quartz, rutile, and sylvite were identified in the diffraction patterns of the incinerator fly ash. No significant difference from chemical forms of nuclides was observed between present and previous study.

On the extraction test, it is predicted that  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and a portion of  $^{210}\text{Pb}$  is easily eluted after disposal because of high water solubility, since MSW is combusted over 800 °C, contains higher Cl content, and has high basicity. In contrast, most of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Th}$  in MSWI fly ash exist as OX and subsequent fraction, corresponding to the fact that these nuclides are generally incorporated in the  $\text{SiO}_2$ , which is one of major soil minerals. The distribution of  $^{210}\text{Pb}$  is not similar to that of any element, not even stable Pb. The distribution difference might result from the distinct origins of the isotopes.

**Acknowledgments** The authors are grateful to Dr. Hiroyuki Toda for helpful discussions and advice.

## References

- Ohbuchi A, Kitano M, Nakamura T (2008) Powder briquette/X-ray fluorescence analysis of major and minor elements in alkali-washed fly ash of municipal solid waste. *X-Ray Spectrom* 37:237–244
- Ohbuchi A, Sakamoto J, Kitano M, Nakamura T (2008) X-ray fluorescence analysis of sludge ash from sewage disposal plant. *X-Ray Spectrom* 37:544–550
- Huang H, Buekens A (1995) On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. *Chemosphere* 31:4099–4117
- Bem EM, Bem H, Wiczorkowski P (1998) Studies of radionuclide concentrations in surface soil in and around fly ash disposal sites. *Sci Total Environ* 220:215–222
- Kovler K (2009) Radiological constraints of using building materials and industrial by-products in construction. *Constr Build Mater* 23:246–253
- Bonotto DM, Caprioglio L (2002) Radon in groundwaters from Guarany aquifer, South America: environmental and exploration implications. *Appl Radiat Isot* 57:931–940
- Baba A, Kaya A (2004) Leaching characteristics of solid wastes from thermal power plants of western Turkey and comparison of toxicity methodologies. *J Environ Manage* 73:199–207
- Papaefthymiou H, Gouseti O (2008) Natural radioactivity and associated radiation hazards in building materials used in Peloponnese, Greece. *Radiat Meas* 43:1453–1457
- Lovrencic I, Barisic D, Orescanin V, Lulic S (2007) In situ determination of radon concentration and total gamma radiation in Kastel Gomilica, Croatia. *Nucl Instrum Methods B* 263:186–190
- Scheibel V, Appoloni CR (2007) Radioactive trace measurements of some exported foods from the South of Brazil. *J Food Compos Anal* 20:650–653
- Högbom L, Nohrstedt HÖ (2001) The fate of Cs-137 in coniferous forests following the application of wood-ash. *Sci Total Environ* 280:133–141
- Kobashi A (2001) Cs-137 contained in books printed during the 1960s in Japan. *Appl Radiat Isot* 55:327–330
- Iwahana Y, Ohbuchi A, Koike Y, Kitano M, Nakamura T (2013) Radioactive nuclides in the incinerator ashes of municipal solid wastes before and after the accident at the Fukushima nuclear power plant. *Anal Sci* 29:61–66
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51:844–851
- Nagai K, Hashimoto E, Sato J (2006) Activity ratios of Ra and Th isotopes in leachate from monazite. *Radioisotopes* 55:567–575
- Tateishi Y, Hashimoto T, Ushiyama K, Sakai N, Baba I, Nagayama T (2010) Simple analytical method of bromine in fruits and grain products with wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer (in Japanese). *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* 51:53–57
- Bunzl K, Kretner R, Schramel P, Szeles M, Winkler R (1995) Separation of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , and stable Pb in the soil near an exhaust ventilating shaft of a uranium mine. *Geoderma* 67:45–53
- Takaoka M, Kuramoto K, Takeda N, Fujiwara K (2001) Estimation of species of zinc, lead, copper and cadmium in fly ash by a sequential chemical extraction method (in Japanese). *Doboku Gakkai Ronbunshuu* 685:79–90
- Kawamoto K, Fukushima M, Tanosaki T, Takeuchi Y (2013) Waste reduction properties in incineration plant and fate assessment of radioactive cesium (in Japanese). In: *Proceedings of the 24th Annual Conference of the Japan Society of Material Cycles and Waste Management*, pp 453–454. [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsmcwm/24/0/24\\_453/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsmcwm/24/0/24_453/_pdf). Accessed 9 Feb 2015
- Kuramochi H, Nomura K, Yui K, Osako M (2014) Behavior of radioactive Cs during combustion of contaminated biomass and composition effect on the behavior (in Japanese). In: *Proceedings of the 25th Annual Conference of the Japan Society of Material Cycles and Waste Management*, pp 369–370. [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsmcwm/25/0/25\\_369/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsmcwm/25/0/25_369/_pdf). Accessed 6 Feb 2015
- Yui K, Nomura K, Kuramochi H, Osako M (2014) Development of multi-zonal equilibrium calculation for predicting Cs behavior during municipal waste incineration (in Japanese). In: *Proceedings of the 25th Annual Conference of the Japan Society of Material Cycles and Waste Management*, pp 459–460. [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsmcwm/24/0/24\\_459/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsmcwm/24/0/24_459/_pdf). Accessed 6 Feb 2015
- Kuramochi H, Osako M (2012) Development of multizonal equilibrium calculation for predicting behavior of radioactive cesium during incineration of contaminated municipal solid waste (in Japanese). In: *Proceedings of the 23th Annual Conference of the Japan Society of Material Cycles and Waste Management*, pp 405–406. [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsmcwm/23/0/23\\_405/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsmcwm/23/0/23_405/_pdf). Accessed 6 Feb 2015
- Al-Masri MS, Al-Karfan K, Khalili H, Hassan M (2006) Speciation of  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in air particulates determined by sequential extraction. *J Environ Radioact* 91:103–112